LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

PAR

M. AD. WURTZ

DOYEN DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

PREMIER FASCICULE

MÉTALLOÏDES — GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX
ET LES COMBINAISONS MÉTALLIQUES

PARIS
VICTOR MASSON ET FILS
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

M DCCC LXVII

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

PAR

M. AD. WURTZ

DOYEN DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

PREMIER FASCICULE

MÉTALLOÏDES — GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX
ET LES COMBINAISONS MÉTALLIQUES

PARIS
VICTOR MASSON ET FILS
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

M DCCC LXVII

Tous droits réservés.

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

INTRODUCTION

Notions générales sur les actions physiques et les actions chimiques.— Corps simples, corps composés.— Combinaison.— Différence entre la combinaison et le mélange. — Force chimique ou affinité. — Cohésion. — Circonstances qui favorisent les combinaisons chimiques.—Phénomènes qui les accompagnent. — Décomposition.

Les objets matériels qui nous entourent, nous frappent par leur diversité infinie. Chacun sait distinguer le soufre du charbon, le cristal de roche du silex, le fer du cuivre, l'eau de l'esprit-de-vin, le bois de l'ivoire. Tout le monde sait que ces corps diffèrent, non-seulement par leur forme, leur densité, leur structure, mais encore par leur substance même. Ils diffèrent aussi par les changements qu'ils peuvent éprouver. Approchez-les du feu, ils recevront d'une manière très-diverse l'impression de la chaleur. D'abord, ils s'échaufferont plus ou moins rapidement, et transmettront la chaleur plus ou moins vite à travers leur propre matière. Vous ne pouvez tenir à la main, par une de ses extrémités, un petit barreau de fer dont l'autre extrémité est rougie au feu; vous le ferez impunément avec un cylindre de charbon de bois placé dans les mêmes conditions. Communiquez de la chaleur à l'eau, elle se résoudra en vapeur, enlevez-lui de la chaleur, elle se prendra en glace, si le refroidissement est suffisant. Mais si intense que soit ce dernier, l'esprit-de-vin ne se congélera jamais. Roulez une pierre

Digitized by Google

d'aimant dans de la limaille de fer, celle-ci s'attachera en aigrettes qui hérisseront les deux extrémités. La limaille de cuivre, au contraire, sera indifférente à l'action de l'aimant.

Le cristal de roche se laisse traverser par la lumière, le silex est opaque.

Ces deux derniers corps sont inaltérables au feu. On peut les faire rougir dans un brasier ardent, mais lorsque la chaleur se sera dissipée, on les retrouvera avec leurs qualités premières. Il n'en sera pas de même avec le charbon du foyer. Ce corps semble disparaître par l'effet de la combustion, et ne laisse qu'une pincée de cendres. Mais il n'a point été détruit, et sa substance se retrouve tout entière dans un air particulier, produit de la combustion. Comme le charbon, le soufre est combustible, et se convertit, en brûlant, en un gaz dont l'odeur suffocante est connue de tout le monde.

Ce charbon, ce soufre n'éprouvent aucune altération lorsqu'on les expose à l'air humide : il n'en est pas de même du fer. Dans le sein d'une atmosphère humide, ce métal ne tarde pas à éprouver un changement frappant et durable. Sa surface se couvre de rouille et celle-ci n'est plus du fer.

Du bois, des feuilles qui tombent et séjournent sur le sol humide, se consument lentement et disparaissent dans le cours des saisons.

Tous ces changements, tous ces phénomènes se passent journellement sous nos yeux et sont familiers à chacun de nous. En les comparant on découvre entre eux des différences frappantes. En effet, parmi ces changements qu'éprouvent les corps qui nous entourent, les uns sont passagers et n'affectent point la nature même de ces corps. Ils sont le résultat de forces qui agissent à distance et qui, lorsqu'elles cessent d'agir, laissent le corps dans son état primitif. Le fer est attiré par l'aimant avant que le contact ne soit établi, et lorsqu'il est soumis à l'action magnétique il attire à son tour le fer doux ; sous l'influence de l'aimant, le fer est devenu aimant lui-même ; mais il perd immédiatement cette propriété lorsqu'on l'éloigne de l'aimant, et, de plus, ce changement momentané dans ses propriétés ne lui a fait subir aucune

altération dans sa nature intime. Tel nous l'avons employé, tel nous le retrouvons après l'expérience.

De même le cristal de roche, lorsqu'il transmet un faisceau de lumière, n'éprouve aucune modification dans sa substance même. Enlevez à la vapeur d'eau la chaleur que vous lui avez communiquée, vous retrouverez l'eau liquide avec toutes ses propriétés. Restituez à la glace la chaleur qu'elle a perdue en se formant, cette même eau sera régénérée. C'est là le propre des *actions physiques*. Elles font éprouver aux corps des modifications plus ou moins profondes, plus ou moins durables, mais qui n'affectent jamais leur nature intime.

Mais le fer qui se rouille éprouve dans ses qualités, dans sa substance, un changement complet et durable. La rouille n'est plus du fer. Vainement chercherait-on à en isoler ce métal par les moyens mécaniques, ou à le découvrir en armant l'œil des instruments les plus grossissants. Le métal a disparu comme tel; il a éprouvé une transformation complète; il est devenu un autre corps. En effet, il a attiré un des éléments de l'air, l'oxygène; il a fixé, de plus, l'humidité atmosphérique. Ces derniers corps, qui diffèrent du fer par leur substance, se sont intimement unis à ce métal lui-même, et le résultat de cette union, de cette *combinaison*, comme on dit, est un nouveau corps, la rouille ou oxyde de fer hydraté. Ici l'altération est profonde, le changement est durable, la nature même du corps en est affectée. Voilà ce qui caractérise les *actions chimiques*.

De même, lorsque le charbon et le soufre brûlent dans l'air, ils en attirent l'oxygène et se combinent avec lui de manière à former deux nouveaux corps, qu'on nomme acide carbonique et acide sulfureux.

Précisons par des expériences ces phénomènes familiers à tout le monde.

Expérience. J'ai là un ballon (*fig.* 1) rempli de cet air particulier, qui est un des éléments de l'atmosphère et qui est éminemment propre à entretenir la combustion; j'y plonge un morceau de charbon allumé par un bout et aussitôt vous voyez ce charbon resplendir d'une vive lumière. La combinaison est

très-active, et le charbon se consume rapidement. Mais voici que la lumière pâlit, la combustion va cesser, le charbon s'éteint ; c'est que l'oxygène est consommé ou à peu près, et le ballon est rempli maintenant d'une autre espèce d'air, qui n'est plus l'oxygène, bien qu'il renferme cet oxygène. Il renferme aussi la matière du charbon qui a disparu, et ces deux corps se sont intimement unis de manière à former un nouveau corps qui est l'acide carbonique. Celui-ci n'est plus propre à entretenir la combustion : bien plus, il éteint les corps enflammés. C'est donc un corps doué de propriétés nouvelles : il s'est formé en vertu d'une action chimique.

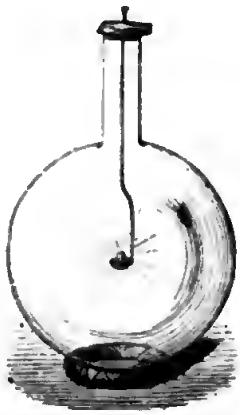


Fig. 1.

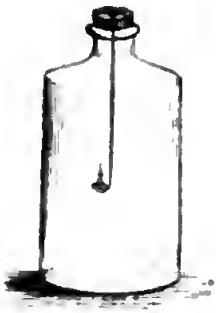


Fig. 2.

Expérience. Voici un autre flacon rempli d'oxygène (*fig.* 2), nous y plongeons une coupelle remplie de soufre fondu et enflammé. Voyez cette belle flamme bleue. En brûlant dans l'oxygène avec une si grande énergie, le soufre s'unit intimement à ce gaz, et forme avec lui un nouveau corps qu'on nomme acide sulfureux anhydre. C'est un gaz suffocant qui éteint les corps en combustion. Il rougit et décolore ensuite cette liqueur bleue que je verse dans le flacon et qu'on nomme teinture de tournesol. Ce sont là des propriétés spéciales et qui n'appartiennent point à l'oxygène primitivement contenu dans le flacon. Elles caractérisent le nouveau corps, résultat de la combinaison du soufre avec l'oxygène et formé en vertu d'une action chimique.

Le charbon, le soufre, l'oxygène sont des *corps simples* ou *éléments*. On les qualifie ainsi parce qu'on ne peut retirer de

chacun d'eux qu'une seule espèce de matière. Mais lorsque le charbon, en brûlant, s'est uni à l'oxygène, l'acide carbonique qui résulte de cette union renferme deux espèces de matière, le charbon et l'oxygène ; et ces deux éléments y sont unis d'une manière tellement intime que le corps qui les renferme tous deux ne ressemble ni au charbon ni à l'oxygène : il est doué de propriétés nouvelles qui ne rappellent en rien celles des éléments qui le constituent. C'est une nouvelle substance enfin, un *corps composé* formé par la combinaison de la matière du charbon avec la matière de l'oxygène. Voilà encore une action chimique.

Résumant ce qui précède, nous pourrons donner de la chimie la définition suivante : Cette science étudie les actions intimes que les corps exercent les uns sur les autres et qui en modifiant leur nature donnent lieu à un changement complet et durable de leurs propriétés.

On peut réduire le fer en limaille très-fine. Qu'on mêle cette limaille avec du soufre réduit lui-même en une poussière ténue, le mélange, s'il est suffisamment intime, n'offrira plus ni la couleur jaune citron du soufre, ni la couleur gris noir du fer très-divisé. Néanmoins on n'a pu réussir à former ainsi une substance homogène. En effet, qu'on l'examine à la loupe, on y reconnaîtra les particules du fer disséminées, mais non confondues, avec la poussière du soufre. A l'aide d'un aimant on pourra les extraire. D'un autre côté, si l'on jette le tout dans l'eau, elles vont se précipiter au fond les premières, tandis que les particules plus légères du soufre demeurent en suspension. Ainsi, après avoir trituré le soufre et la limaille de fer, non-seulement on peut les reconnaître l'un et l'autre dans la masse, mais les séparer de nouveau par des moyens mécaniques. Ici il n'y a pas eu action chimique, il y a eu simple *mélange*. Mais qu'on chauffe ce mélange, on verra d'abord le soufre fondre, puis la masse noircir et entrer elle-même en fusion, si la température est suffisamment élevée. Après le refroidissement elle est parfaitement homogène et l'on ne peut plus y reconnaître ni le fer ni le soufre. Tous deux ont disparu comme tels et à leur place on trouve une

substance douée de propriétés nouvelles, savoir : le sulfure de fer.

Ils ont disparu, mais leur substance ne s'est point perdue. En effet, on peut prouver par l'expérience que le poids du fer sulfuré qui s'est produit est exactement égal à la somme des poids du fer et du soufre. La matière pondérable du fer s'est donc ajoutée à la matière pondérable du soufre et a contracté avec elle une union tellement intime qu'il en est résulté un nouveau corps dont les particules les plus petites sont parfaitement semblables à elles-mêmes et à la masse tout entière. Cet exemple et mille autres que nous pourrions citer sont de nature à prouver que lorsque deux corps se combinent il n'y a ni perte ni création de matière. Le résultat de la combinaison, c'est-à-dire le corps composé, renferme toute la substance pondérable, et rien que la substance pondérable, des corps composants. C'est là un caractère essentiel de la combinaison chimique.

On nomme *affinité* la force qui préside aux combinaisons chimiques. Il importe de la distinguer d'une autre force qui est souvent en conflit avec elle et qu'on nomme *cohésion*.

Pour réduire en poudre une substance solide telle que la pyrite ou fer sulfuré, il est nécessaire de vaincre la résistance que les particules de la masse offrent à leur séparation. Cette résistance est due à une attraction spéciale qui sollicite et maintient en rapport les particules homogènes du fer sulfuré comme de tous les corps solides. C'est la cohésion. Les particules que cette force rive les unes aux autres, ne sont point seulement ces parcelles ténues, mais encore visibles à l'œil nu ou à la loupe, dont se compose la poussière la plus fine d'un corps solide. Ces parcelles offrent encore une étendue que nous pouvons mesurer ; elles doivent être considérées comme de petites masses indivisibles par les moyens mécaniques dont nous disposons, mais formées en réalité par des particules plus petites. Ces dernières particules d'un corps solide qui sont agrégées par la cohésion se nomment *molécules*. Elles ne sont pas immédiatement en contact les unes avec les autres. Dans une masse parfaitement compacte et homogène, telle que la pyrite, les molécules ne se touchent pas. Elles

laissent entre elles des intervalles considérables par rapport à l'étendue réelle de la molécule. Et ici nous faisons abstraction de la porosité, c'est-à-dire des lacunes accidentelles qui forment les pores visibles. Nous parlons des lacunes, des espaces qui séparent les molécules d'un corps solide, homogène et compacte. Les physiciens ont été conduits de plus à admettre que, même dans un corps solide, ces molécules ne sont point parfaitement immobiles, mais qu'elles exécutent des mouvements vibratoires dans les espaces qui les séparent, tout en gardant leurs positions relatives.

Chauffons un corps solide : une partie de la chaleur sera employée à en élever la température, une autre partie servira à augmenter l'écartement qui existe entre les molécules : le corps va se dilater en s'échauffant. Mais les distances entre les molécules augmentant par l'action de la chaleur et par l'effet de la dilatation, nécessairement les attractions moléculaires iront s'affaiblissant. La cohésion va diminuer. Et si nous continuons à chauffer, elle pourra diminuer au point que les molécules qu'elle maintenait jusqu'alors dans des positions déterminées, pourront glisser, rouler librement les unes autour des autres : le corps solide entrera en fusion ; il est devenu liquide. L'état liquide est produit par la diminution de la cohésion, et caractérisé par une plus grande mobilité des molécules.

Mais si nous continuons à chauffer le corps liquide, la chaleur ajoutée pourra produire, à un moment donné, un écartement tel entre les molécules, qu'affranchies désormais de toute attraction mutuelle elles deviendront complétement indépendantes les unes des autres. C'est ce qui caractérise l'état gazeux.

Nous dirons donc que la cohésion est considérable dans les corps solides, très-peu énergique dans les liquides, nulle dans les gaz ; et nous venons de voir que la chaleur, en faisant éprouver à un corps donné des changements d'état, peut diminuer et même abolir cette force physique.

La force chimique ou l'affinité est à la fois plus intime et plus puissante. Elle modifie les molécules elles-mêmes. Elle met en rapport intime des substances hétérogènes, et de ce conflit elle

fait sortir de nouvelles molécules. Précisons, par les exemples déjà cités, le sens de cette proposition importante.

Nous avons mis en contact le soufre avec le fer, et de leur action réciproque, secondée par la chaleur, est sorti un nouveau corps, le sulfure de fer. Nous savons qu'une masse de soufre, si petite que nous puissions l'obtenir, est formée par un ensemble de molécules agrégées par la cohésion et parfaitement homogènes. Dans chacune d'elles nous ne trouvons qu'une seule espèce de matière. Il en est de même du fer : les molécules de ce métal sont parfaitement homogènes. Le soufre et le fer sont des corps simples.

Considérons maintenant le sulfure de fer qui résulte de leur combinaison. Ce corps est formé de même, dans ses moindres particules, par un ensemble de molécules agrégées par la cohésion, parfaitement semblables à elles-mêmes, mais non pas homogènes, car dans chacune d'elles nous distinguons deux espèces de matière : du soufre et du fer.

On n'admet pas que dans la molécule elle-même ces matières soient confondues, et que la combinaison du soufre avec le fer ait pour effet une pénétration tellement intime des deux corps qu'elle les fasse disparaître l'un et l'autre pour ne laisser qu'un mélange homogène. On pense, au contraire, que la combinaison résulte de la juxtaposition de deux masses infiniment petites, mais possédant chacune une étendue réelle et un poids constant.

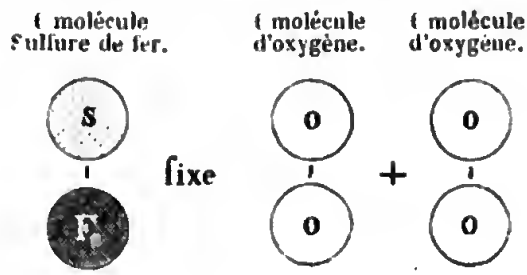
Ces petites masses que nulle force chimique ou physique ne saurait diviser davantage, constituent les *atomes*. Dans chaque molécule de sulfure de fer il existe deux de ces masses, l'une de soufre l'autre de fer. Cet atome de soufre et cet atome de fer sont rivés l'un à l'autre, mais non confondus par la force chimique. Et lorsque le soufre se combine avec le fer, ce sont les atomes du premier corps qui se précipitent sur ceux du fer, et c'est l'affinité qui les met en mouvement les uns et les autres.

Lorsque ces atomes se séparent de nouveau, on dit que le sulfure de fer *se décompose*. Lorsqu'il attire les atomes d'un autre corps on dit qu'il se combine avec ce corps.

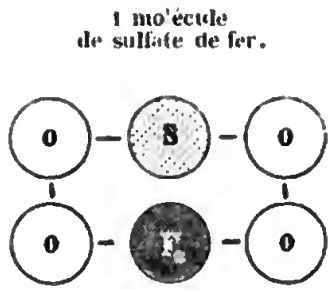
Supposons que le sulfure de fer reste longtemps exposé à l'air humide. Sa surface finira par se couvrir d'efflorescences formées

par une matière saline. Il attire, dans ce cas, un des éléments de l'air, l'oxygène, avec lequel il se combine pour former le vitriol vert ou sulfate de fer.

Les molécules d'oxygène, sur lesquelles la cohésion n'a aucune prise, le corps étant gazeux, sont formées chacune de deux atomes, mais ces atomes sont de même nature; les molécules de sulfure de fer, au contraire, sont formées chacune de deux atomes hétérogènes, un de soufre et un de fer. Ces derniers attirent quatre atomes d'oxygène, qui constituent deux molécules de ce gaz. Et ces atomes d'oxygène se groupent autour de l'atome de soufre et de l'atome de fer, formant avec eux une seule et même molécule plus complexe que la molécule primitive de sulfure de fer, car elle renferme en plus quatre atomes d'oxygène.



Il en résulte :



On voit donc, par ce qui précède, que les mots molécule et atome sont loin d'être synonymes. Les molécules chimiques constituent un tout dont les atomes forment les parties, et ces atomes y sont unis par l'affinité. Dans les figures précédentes, cet échange d'affinités entre les atomes est indiqué par des traits d'union.

On a comparé, avec raison, ces molécules chimiques à des édifices : les atomes en constituent les matériaux, et l'on conçoit que de tels édifices moléculaires diffèrent entre eux d'après la

nature, le nombre et l'arrangement des atomes, c'est-à-dire des matériaux qui les composent.

Un édifice peut être augmenté par l'addition de nouvelles parties ; il peut aussi être diminué ou détruit. De même une molécule chimique peut grandir par l'annexion de nouveaux atomes ou s'amoindrir par suite de la séparation de quelques-uns de ceux qu'elle renfermait. Dans le premier cas il y a combinaison, dans le second décomposition.

Considérons de plus près ces phénomènes de la combinaison et de la décomposition.

La combinaison entre deux corps résultant de l'action réciproque de leurs atomes et ayant pour effet un changement dans la nature même des molécules, il est évident qu'elle ne peut s'effectuer qu'à la condition que ces atomes, et par conséquent les molécules qui les renferment, soient mis en contact intime ou, en termes plus précis, que les molécules de l'un des corps entrent dans la sphère d'action des molécules de l'autre corps. Et cette sphère d'action est fort limitée, car l'affinité ou l'attraction élective entre les atomes ne s'exerce qu'à des distances infiniment petites.

Il en résulte que l'affinité est souvent gênée par la cohésion qui maintient en rapport les molécules d'un corps solide. Ces deux forces sont quelquefois en lutte, et pour que la première l'emporte, il faut que l'autre cède. Pour réveiller ou pour stimuler l'affinité entre deux corps il est donc souvent nécessaire de diminuer leur cohésion. A cette condition les molécules pourront entrer dans leurs sphères d'action réciproques et les atomes de l'un attirer ceux de l'autre.

On a vu, par une des expériences précédemment citées, que pour combiner le fer avec le soufre, il était nécessaire d'élever la température. Or la chaleur, en fondant le soufre, diminue sa cohésion, et, mobilisant ses molécules, les met en contact plus intime avec celles du fer. Aussitôt l'action chimique commence.

Au lieu de chauffer le soufre et le fer pour déterminer l'action chimique je puis me contenter d'humecter le mélange avec de l'eau. Par l'intermédiaire de ce liquide, les particules de soufre

et de fer se soudent les unes aux autres et se mettent en rapport plus intime. A plus forte raison peut-on favoriser l'action chimique entre deux corps solides en dissolvant ces derniers dans l'eau et en mêlant ensuite les solutions. Dissous ils ont pris eux-mêmes la forme liquide, et ont perdu leur cohésion en grande partie. Les anciens avaient compris l'influence de l'état liquide sur les réactions et disaient, en l'exagérant : *Corpora non agunt nisi soluta.*

Si l'état liquide favorise les réactions, il s'en faut cependant qu'il les détermine toujours. Des liquides ou même des gaz, après avoir été mélangés, ont souvent besoin du secours de la chaleur pour réagir les uns sur les autres.

Expérience. Voici dans cette éprouvette deux gaz, l'oxygène et l'hydrogène, mélangés l'un à l'autre dans les proportions d'un volume du premier, pour deux volumes du second. Bien que le mé-

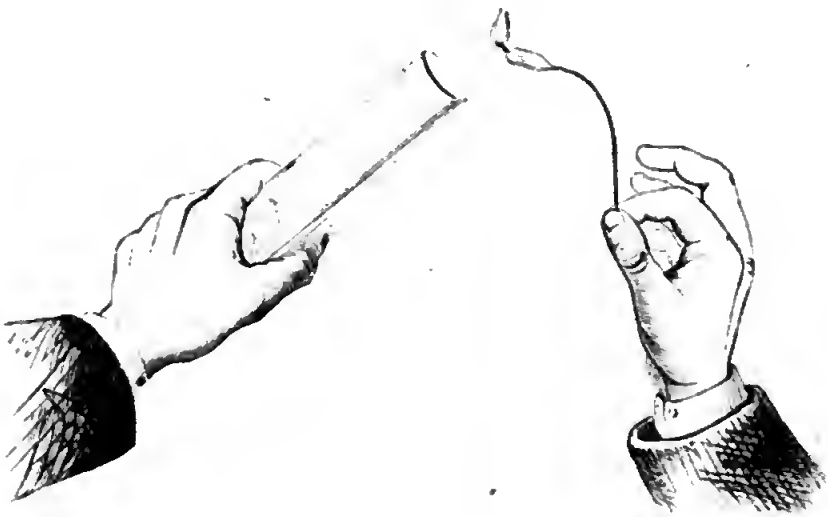


Fig. 5.

lange soit parfaitement homogène et très-intime, et que la cohésion entre les molécules gazeuses soit nulle, on n'observe entre elles aucune action. Mais sitôt que je chauffe le mélange en approchant de l'orifice de l'éprouvette une bougie allumée, la combinaison s'effectue avec énergie. Une explosion se fait entendre : les deux gaz se sont unis pour former de l'eau. Dans cette circonstance encore la chaleur a déterminé la combinaison, en

augmentant les distances entre les molécules de chaque gaz et en amenant les unes dans les sphères d'action des autres.

L'étincelle électrique produit le même effet, et elle agit probablement par la chaleur qu'elle communique au mélange. En faisant passer une étincelle à travers un mélange de deux volumes d'hydrogène et de un volume d'oxygène, on détermine de même la combinaison des deux gaz.

Plus rarement les combinaisons sont produites par l'action de la lumière.

Qu'on remplisse un petit flacon d'un mélange de volumes égaux de gaz chlore et de gaz hydrogène et qu'on lance ce flacon dans l'air de manière qu'il soit frappé par les rayons directs du soleil, la combinaison des deux gaz aura lieu instantanément et avec explosion.

Telles sont quelques-unes des conditions qui déterminent ou favorisent les combinaisons chimiques. Étudions maintenant les circonstances qui accompagnent ces phénomènes.

Expérience. Du soufre est fortement chauffé dans un petit ballon de telle sorte qu'il entre en ébullition. On y jette du cuivre en tournure, et l'on observe aussitôt une vive incandescence. Elle est produite par la combinaison des deux corps.

En se consumant dans l'oxygène, le charbon, le soufre, le phosphore répandent une vive clarté. Leur combinaison avec ce gaz donne lieu à un dégagement de chaleur lumineuse.

Lorsqu'un corps combustible quelconque brûle à l'air, la chaleur et la lumière éclatent par le fait de la combinaison de ce corps avec l'oxygène, un des éléments de l'air. En général, toutes les combinaisons chimiques donnent lieu à une production de chaleur, et cette chaleur est plus ou moins intense; dans quelques cas elle est lumineuse, le plus souvent elle est obscure, quelquefois elle est à peine sensible.

Si la chaleur intervient comme cause déterminante d'une foule de combinaisons, si elle éclate ensuite par l'effet de la combinaison même, elle peut encore jouer un autre rôle dans les réactions chimiques. Au lieu de favoriser les combinaisons, elle peut les défaire, en séparant des atomes qui s'étaient unis.

Exposé à l'air, à la température ordinaire, le mercure conserve indéfiniment sa surface brillante. Mais lorsqu'on le porte à une température voisine de son point d'ébullition, il attire lentement l'oxygène de l'air et se couvre d'une poussière rouge orangé, qui est de l'oxyde de mercure. Ici la chaleur a aidé à la formation d'une combinaison.

Que l'on chauffe maintenant cette poussière dans une petite cornue, à une température voisine du rouge, elle va se résoudre de nouveau en mercure qui apparaîtra en gouttelettes sur la voûte de la cornue et en oxygène qu'on pourra recueillir.

Une chaleur plus intense a donc défait la combinaison qui s'était formée à une température moins élevée : elle a provoqué une *décomposition*.

Elle agit ainsi dans un grand nombre de cas. On dit qu'une combinaison se décompose lorsque les éléments qu'elle renferme se séparent les uns des autres.

L'étincelle électrique peut opérer de telles séparations lorsqu'elle éclate dans les gaz composés. Qu'on fasse passer une série d'étincelles électriques à travers le gaz ammoniac, celui-ci va se *décomposer*, c'est-à-dire se résoudre en ses deux éléments : azote et hydrogène.

De même le courant de la pile décompose un très-grand nombre de combinaisons chimiques dont les éléments se séparent pour se rendre, chacun de son côté, aux deux pôles de la pile. L'action décomposante que la pile exerce sur les combinaisons chimiques a été découverte au commencement de ce siècle par Nicholson et Carlisle. Les premiers, ces physiciens ont décomposé l'eau par le courant voltaïque.

Enfin la lumière elle-même peut décomposer certains corps. Parmi ces derniers il faut noter un grand nombre de composés d'argent. On sait que l'art du photographe est fondé sur l'action décomposante que la lumière exerce sur quelques-unes de ces combinaisons.

Il est un genre de décompositions qu'il nous importe de considérer avec attention. Ce sont les décompositions provoquées par l'intervention d'affinités plus puissantes que celles qui maintiennent réunis les éléments d'un corps composé.

Nous chauffons du cuivre à l'air : il attire l'oxygène et se convertit en une poudre noire, combinaison de cuivre et d'oxygène qu'on nomme oxyde de cuivre. L'affinité des deux corps est considérable et réciproque ; nous ne pouvons la vaincre par l'action de la chaleur seule, si élevée que soit la température à laquelle nous exposions l'oxyde formé. Les atomes de cuivre demeurent intimement unis aux atomes d'oxygène. Mais chauffons maintenant cet oxyde de cuivre, après l'avoir mêlé avec du charbon en poudre. Il arrivera un moment où l'affinité du charbon pour l'oxygène va l'emporter sur l'affinité du cuivre pour l'oxygène. Les atomes de ce dernier corps, abandonnant ceux du cuivre, vont se porter sur les atomes de charbon, formant ainsi une nouvelle combinaison, l'acide carbonique, qui se dégage à l'état de gaz. Ici il y a à la fois décomposition et combinaison. Les molécules d'oxyde de cuivre se décomposent ; les molécules d'acide carbonique se forment.

Rien ne se crée dans les combinaisons, rien ne se perd dans les décompositions. Dans l'expérience précédente il n'est resté que du cuivre ; le charbon et l'oxygène ont disparu, mais leur substance n'est point perdue. Toute la matière pondérable du charbon se trouve combinée à toute la matière pondérable de l'oxygène dans le produit de leur combinaison, l'acide carbonique, de telle sorte que le poids de celui-ci, ajouté au poids du cuivre, représente exactement le poids de l'oxyde de cuivre et du charbon.

Expérience. Mais reprenons l'oxyde mercurique dont nous avons montré la décomposition par la chaleur, plaçons-le dans un tube et dirigeons dans ce tube un courant de gaz chlorhydrique, qui est un composé de chlore et d'hydrogène (*fig. 4*). Une réaction énergique s'accomplit aussitôt. La poudre rouge orangé se convertit en une poudre blanche cristalline, et le tout s'échauffe fortement. En même temps une petite quantité d'un liquide se condense dans la boule. C'est de l'eau, et la poudre blanche formée est du chlorure mercurique, combinaison de mercure avec le chlore. L'acide chlorhydrique a donc converti l'oxyde mercurique en chlorure mercurique. Le mercure, d'abord uni à l'oxygène, s'est combiné

avec le chlore. Mais qu'est devenu l'oxygène? Il s'est porté sur l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, pour former de l'eau. Remarquez que nous avons mis en présence deux corps composés, savoir :

L'oxyde mercurique,
L'acide chlorhydrique,

et que de leur réaction réciproque sont sortis deux nouveaux composés, savoir :

Le chlorure mercurique
L'eau ou oxyde d'hydrogène.

Cette réaction a donc donné lieu à un échange d'éléments. Le mercure de l'oxyde mercurique s'est porté sur le chlore de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène, qui a abandonné le mercure, s'est

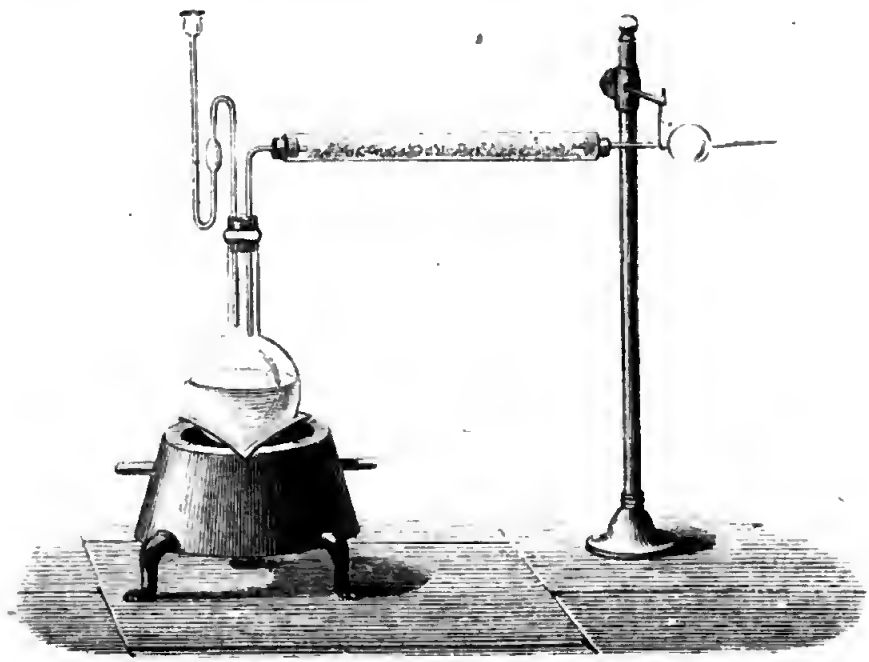


Fig. 1.

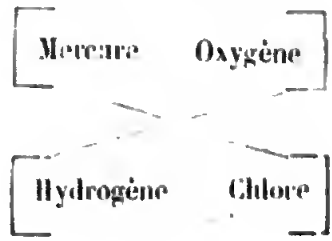
uni à l'hydrogène qui a abandonné le chlore. La réaction a été aussi facile qu'énergique, grâce à l'intervention de deux affinités. En effet, l'affinité du chlore pour le mercure a été secondée par celle de l'hydrogène pour l'oxygène. Deux molécules se sont décomposées, deux nouvelles molécules se sont constituées en vertu

d'un échange d'atomes qu'on peut représenter de la manière suivante :

AVANT LA RÉACTION

Mercure + Oxygène = Oxyde mercurique
Hydrogène + Chlore = Acide chlorhydrique

PENDANT LA RÉACTION



APRÈS LA RÉACTION

Mercure + Chlore = Chlorure mercurique
Hydrogène + Oxygène = Eau

De telles réactions, caractérisées par un échange d'atomes, se nomment *doubles décompositions*. Ce sont de beaucoup les plus fréquentes en chimie.

Les exemples que nous avons cités dans les pages précédentes et que nous avons appuyés sur des expériences faciles à saisir et à répéter, suffisent pour donner une idée des phénomènes chimiques. Nous avons vu comment, au contact de deux corps hétérogènes, cette attraction élective qu'on nomme affinité et qui met en mouvement les dernières particules des corps, est en jeu pour produire soit des combinaisons, soit des décompositions ; nous avons vu comment elle modifie les molécules chimiques, soit par l'intervention d'autres molécules, soit sous l'empire des forces physiques telles que la chaleur ou l'électricité. L'étude de tous ces phénomènes constitue la chimie, la science des changements moléculaires ; science admirable dans son objet et dans son étendue, puisqu'elle pénètre la nature même des corps qui nous entourent ; science féconde par ses applications, puisqu'elle nous apprend à connaître et à dominer les forces puissantes qui sont à l'œuvre dans l'intimité de la matière.

Si nous nous bornons à tirer des faits acquis les conséquences les plus prochaines et les plus sûres, nous devons admettre la diversité de la matière. Il existe, en effet, un certain nombre de corps lesquels, soumis aux épreuves variées qui résultent de l'application des forces physiques et chimiques, ne fournissent jamais qu'une seule et même substance, sans qu'il soit possible d'en tirer autre chose que cette substance. Nous admettons, jusqu'à preuve du contraire, que ces corps ne renferment qu'une seule espèce de matière, et nous les nommons *corps simples* (p. 4). Les forces chimiques résident, nous l'avons dit, dans les dernières particules, dans les atomes de ces corps. En s'unissant entre eux, les corps simples forment les corps composés, et nous avons admis que leur combinaison résulte de la juxtaposition de leurs atomes qui s'attirent. L'idée des atomes constitue une hypothèse, mais cette hypothèse repose sur des faits nombreux et importants qu'elle relie entre eux de la manière la plus naturelle. Elle est plus qu'une hypothèse : elle est une théorie. Tous les chimistes l'ont adoptée, car elle a rendu à la science d'immenses services. Nous allons exposer les faits qui lui servent de base.

PROPORTIONS DÉFINIES. ÉQUIVALENTS

Les rapports pondéraux suivant lesquels les corps s'unissent sont invariables pour chaque combinaison. — Ce sont les équivalents. — Expériences propres à préciser cette notion.

Expérience. Dans ce verre à pied (*fig.* 5) se trouve un liquide que tout le monde connaît aujourd'hui sous le nom d'acide sulfurique. Bien qu'il soit notablement étendu d'eau, c'est-à-dire mêlé à une grande quantité de ce liquide, il manifeste encore sa présence par des propriétés énergiques. Il est doué d'une saveur forte, corrosive, qu'on qualifie d'acide. Si l'on y verse quelques gouttes de cette liqueur bleue qui est la teinture de tournesol, la couleur de celle-ci passera instantanément au rouge vif.

Voici dans cet autre verre une solution de cette substance

caustique qui constitue la pierre à cautère. On la nomme potasse ou hydrate de potassium. Elle possède une saveur forte, lixivielle, alcaline, facile à distinguer de la saveur acide. La couleur du tournesol bleu n'en est pas altérée; mais quand j'y verse quelques gouttes de teinture de tournesol préalablement rougie par un acide, la couleur bleue reparaît immédiatement. Cette substance caustique est douée de propriétés différentes de celles des acides et qu'on qualifie de basiques ou d'alcalines. La potasse est un alcali ou une base puissante.

Fig. 5.

Je verse maintenant goutte à goutte la liqueur alcaline, qui est colorée en bleu, dans la liqueur acide qui est rouge, et j'agite avec une baguette de verre. Il arrivera un moment où la couleur rouge de la liqueur acide virera au bleu. Je m'arrête à ce moment précis, et j'ai maintenant une liqueur qui n'exerce plus aucune action sur le tournesol; elle ne rougit pas la teinture bleue, elle ne ramène pas au bleu la teinture rougie. Je puis m'en convaincre en y plongeant un papier coloré par du tournesol bleu, et un autre coloré par du tournesol rougi. Je remarque, en outre, que cette liqueur ne possède plus ni la saveur acide corrosive de l'huile de vitriol, ni la saveur lixivielle, caustique de la potasse, mais qu'elle est douée d'une saveur salée.

Par leur mélange et leur réaction réciproque, l'acide sulfurique et la potasse ont donc perdu ces propriétés énergiques qu'ils manifestaient à l'état libre. Ils se sont exactement saturés; ils se sont *neutralisés*. En effet, la liqueur qui les renferme maintenant l'un et l'autre, ou plutôt qui renferme les produits de leur réaction, n'est ni acide ni alcaline; elle est neutre, et

sa neutralité se manifeste et par son indifférence vis-à-vis des couleurs végétales et par ses propriétés organoleptiques. On n'y retrouve plus ni excès d'acide sulfurique ni excès de potasse, mais ces deux corps ont réagi exactement l'un sur l'autre et ont disparu tous deux, et de leur action mutuelle sont sortis deux nouveaux corps : un sel, le sulfate de potassium, et de l'eau.

Toutes les fois qu'on sature ainsi de l'acide sulfurique par de la potasse, il arrive un moment où toute la quantité de l'acide est exactement neutralisée par l'alcali, et où les deux corps sont convertis, sans résidu de l'un ou de l'autre, en sulfate de potassium et en eau ; et il est toujours facile de reconnaître que cet effet est produit, par l'action que la liqueur exerce sur les couleurs végétales, telles que la teinture de tournesol ou le sirop de violettes. Ce dernier, rougi par l'acide, verdi par l'alcali, n'éprouve aucun changement de teinte lorsqu'on est arrivé au point de neutralité. Or on a reconnu que ce dernier effet ne se produit que lorsque l'acide et l'alcali ont été mélangés dans de certaines proportions qui demeurent invariables, quelles que soient les quantités qui aient été mélangées. En d'autres termes, on a remarqué que les quantités d'acide sulfurique et de potasse qui se neutralisent réciproquement, en formant du sulfate de potassium, demeurent dans un rapport constant. On peut s'assurer que l'état de neutralité, une fois atteint, est immédiatement dépassé et troublé par le moindre excès d'acide ou de base qu'on ajouterait à la liqueur. Cet excès se manifesterait immédiatement par le changement de couleur de la liqueur, qui devient rouge ou verte.

Ainsi, pour qu'il se forme du sulfate de potassium avec une quantité donnée d'acide sulfurique, il faut que nous ajoutions à celui-ci une quantité invariable de potasse, et, si nous augmentions d'un tiers, du double, ou dans une proportion quelconque la quantité d'acide sulfurique, il faudrait aussi augmenter d'un tiers, du double ou dans la même proportion, la quantité de potasse.

Des expériences de ce genre ont été faites avec d'autres

acides et d'autres bases, et ont introduit dans la science cette notion fondamentale que ces corps réagissent les uns sur les autres en proportions définies pour former des sels, et que, par conséquent, la composition de ces derniers est parfaitement fixe. Une quantité donnée d'un acide quelconque sature invariablement une quantité fixe d'une même base. Voilà un premier point.

Ajoutons que des recherches, poursuivies dans cette direction dès la fin du siècle dernier, ont conduit à un autre résultat non moins important, savoir : que les quantités respectives de plusieurs acides qui saturent un poids donné d'une base sont exactement proportionnelles aux quantités des mêmes acides qui saturent un poids donné d'une autre base. Wenzel, chimiste allemand, qui écrivait vers 1777, a attaché son nom à cette loi qui régit la composition des sels. Ce n'est point ici le lieu de l'exposer en détail; ces développements seront mieux placés et mieux compris dans la partie de cet ouvrage où nous traiterons des sels. Pour le moment, nous nous bornerons à ajouter que la loi dont il s'agit est une conséquence de la loi des proportions définies, et que cette dernière loi offre une grande généralité. Elle s'applique non-seulement à la réaction des acides sur les bases, elle est vraie pour toutes les combinaisons chimiques. On peut l'exprimer ainsi :

Les rapports pondéraux suivant lesquels les corps s'unissent sont invariables pour chaque combinaison.

Mais il y a dans les lois qui régissent la composition pondérale des corps un trait de plus qu'il importe de bien saisir.

Interrogeons l'expérience.

Je prends 100 gr. de mercure et je le combine avec ce gaz jaune qu'on nomme chlore, corps très-puissant dans ses affinités. Je forme ainsi du chlorure mercurique ou sublimé corrosif, et je trouve qu'il faut 35^{gr},5 de chlore pour convertir les 100 gr. de mercure en ce composé. Ces chiffres 100 et 35,5 expriment le rapport invariable suivant lequel ces corps simples y sont combinés. Voilà le fait des proportions définies.

Prenons maintenant les 135^{gr},5 de sublimé corrosif, dissol-

vons-les dans l'eau et plongeons dans la solution une lame de cuivre ; ce métal déplacera le mercure, et, s'emparant des 35gr,5 de chlore formera du chlorure cuivrique qui restera en solution, et colorera la liqueur en vert. Les 100 gr. de mercure se sont donc précipités, et l'on pourra reconnaître que 31gr,75 de cuivre sont entrés en solution et actuellement combinés avec 35gr,5 de chlore.

Mais, dans cette solution de chlorure cuivrique, plongeons maintenant une lame de zinc ; à son tour, tout le cuivre va être précipité et 33 gr. de zinc entreront en combinaison avec les 35gr,5 de chlore pour former du chlorure de zinc.

Remarquons que les 35gr,5 de chlore ont été combinés successivement avec

100 gr. de mercure
31,75 gr. de cuivre
33 gr. de zinc

Ces nombres, qui expriment les quantités respectives de mercure, de cuivre, de zinc, qui se combinent avec une même quantité de chlore se nomment *les équivalents* de ces métaux. En effet, ces quantités-là s'équivalent par rapport à la même quantité de chlore, l'expérience nous ayant appris que, pour déplacer 100 gr. de mercure combinés avec 35gr,5 de chlore, il ne faut que 31gr,75 de cuivre, que 33 gr. de zinc.

Mais poursuivons.

Je combine 100 gr. de mercure avec l'oxygène et je trouve que le métal en prend 8 gr. pour former cette poudre rouge, qui est l'oxyde mercurique.

Mais combien faudra-t-il d'oxygène pour former de l'oxyde cuivrique avec 31gr,75 de cuivre? Chose remarquable, il faut 8 gr. d'oxygène, et il en faut 8 gr. aussi pour former de l'oxyde de zinc avec 33 gr. de zinc.

100 gr. de mercure
31,75 gr. de cuivre
33 gr. de zinc

qui s'équivalent par rapport à 35gr,5 de chlore, sont donc équivalents aussi par rapport à 8 gr. d'oxygène.

On peut oxyder le chlore lui-même, et il existe un composé gazeux de chlore et d'oxygène qui renferme pour 35gr,5 de chlore précisément 8 gr. d'oxygène.

Ainsi, s'il faut

35g,5 de chlore pour chlorurer.	100 gr. de mercure
8 gr. d'oxygène pour oxyder.	31,75 gr. de cuivre
	33 gr. de zinc

il faut aussi

8 gr. d'oxygène pour oxyder 35g,5 de chlore.

En général, si

A, B, C se combinent avec D
A, B, C se combinent aussi avec E
et de plus D se combine avec E

les lettres A, B, C, D, E, représentant les quantités pondérables de différents corps simples qui entrent en combinaison, ou, si l'on veut, les proportions suivant lesquelles ces corps se combinent entre eux. On les exprime par des nombres qu'on nomme *nombres proportionnels* ou *équivalents;* ceux-ci représentent des rapports pondéraux ou, si l'on veut, des poids relatifs. Ils sont rapportés, en effet, à une unité qui sert de terme de comparaison et qui est l'équivalent de l'hydrogène. Cela veut dire que, si l'on représente par 1 la quantité d'hydrogène qui entre en combinaison, les quantités équivalentes d'oxygène, de zinc, de cuivre, de mercure, seront représentées par les nombres 8 — 33 — 31,75 — 100.

Ce sont là des faits d'expérience. En effet, que l'on prenne 33 gr. de zinc et qu'on les traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci sera immédiatement décomposé ; son chlore se portera sur le zinc pour former du chlorure de zinc, et son hydrogène se dégagera. Dans cette expérience, l'hydrogène de l'acide chlorhydrique est donc simplement déplacé par le zinc. Or 33 gr. de ce métal déplaceront précisément 1 gr. d'hydrogène.

On voit donc que les nombres que nous avons cités n'expriment point des quantités absolues, mais bien les poids relatifs suivant lesquels les corps se combinent ou se remplacent dans les combi-

naisons, ces poids relatifs étant rapportés à celui de l'hydrogène que l'on prend pour unité.

Telle est la signification des nombres :

100	31,75	33	35,5	8	1	qui représentent les équivalents
du mercure.	du cuivre,	du zinc,	du chlore,	de l'oxygène,	de l'hydrogène.	

Cela étant admis, pour déterminer l'équivalent d'un corps simple quelconque, il suffit de rechercher la quantité de ce corps qui se combine soit avec 1 d'hydrogène, soit avec une quantité de tout autre corps équivalent à 1 d'hydrogène, par exemple 8 d'oxygène.

Des considérations précédemment exposées la notion des équivalents se dégage clairement; elle apparaît comme une conséquence de la loi des proportions définies; elle résume certains faits relatifs aux lois de composition des corps, mais il s'en faut qu'elle représente ces lois dans toute leur généralité. Les développements suivants y ajouteront des traits importants.

PROPORTIONS MULTIPLES

Deux corps peuvent se combiner en plusieurs proportions. Ainsi le charbon forme avec l'oxygène deux composés, tous deux gazeux. Le moins riche en oxygène est l'oxyde de carbone, le plus riche l'acide carbonique. Dalton reconnut le premier que pour la même quantité de charbon, l'acide carbonique renferme exactement deux fois plus d'oxygène que l'oxyde de carbone. Il fit des observations analogues concernant la composition de deux combinaisons de charbon et d'hydrogène, l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais, l'hydrogène bicarboné ou gaz oléfiant. De ces observations il déduisit la loi des proportions multiples qu'on peut exprimer ainsi : Lorsque deux corps, simples ou composés, s'unissent en plusieurs proportions de manière à former plusieurs combinaisons, le poids de l'un d'eux étant considéré comme constant, les poids de l'autre varient suivant des rapports très-simples.

Ainsi, pour reprendre un des exemples cités plus haut, le carbone s'unit à l'oxygène en deux proportions :

L'oxyde de carbone renferme, sur 12 parties de charbon, 16 parties d'oxygène.

L'acide carbonique renferme, sur 12 parties de charbon, 32 parties d'oxygène. Les nombres 16 et 32 sont dans le rapport de 1 : 2.

L'azote forme avec l'oxygène cinq combinaisons ; si l'on en prend des quantités telles que toutes renferment le même poids d'azote, les poids de l'oxygène sont entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

En effet,

Le protoxyde d'azote renferme sur	14 p. d'azote	8 p. d'oxygène.
Le bioxyde d'azote..	14 p. d'azote	16 p. d'oxygène.
L'acide azoteux anhydre.	14 p. d'azote	24 p. d'oxygène.
Le peroxyde d'azote.	14 p. d'azote	32 p. d'oxygène.
L'acide azotique anhydre.	14 p. d'azote	40 p. d'oxygène.

On voit que les nombres 8, 16, 24, 32, 40 sont *multiples* du premier par les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

On connait cinq composés de manganèse et d'oxygène et l'on constate des rapports de même nature entre les quantités d'oxygène contenues dans ces composés.

Le 1er renferme	55 p. de manganèse et	16 p. d'oxygène.
Le 2e	55.	24 p. d'oxygène.
Le 3e	55.	32 p. d'oxygène.
Le 4e	55.	48 p. d'oxygène.
Le 5e	55.	56 p. d'oxygène.

Les nombres 16, 24, 32, 48, 56 sont entre eux dans les rapports simples de 1 : 1,5 : 2 : 3 : 3,5.

Telle est la loi des proportions multiples découverte par Dalton.

HYPOTHÈSE DES ATOMES

Elle donne une explication satisfaisante de la loi des proportions définies et de la loi des proportions multiples.

Esprit élevé, Dalton ne s'arrêta pas aux faits mais chercha à en rendre compte par une conception théorique. Reprenant l'idée

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

Digitized by Google

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE MÉDICALE, comprenant quelques notions de toxicologie, et les principales applications de la chimie à la physiologie, à la pathologie, à la pharmacie et à l'hygiène.

I. CHIMIE INORGANIQUE. 1 vol. in-8, avec figures. . . . 8 fr.
II. CHIMIE ORGANIQUE. 1 vol. in-8, avec figures. . . . . 8 fr.

LEÇONS DE PHILOSOPHIE CHIMIQUE. 1 vol. in-8, *épuisé*.

PARIS. IMP. SIMON RACON ET COMP., RUE D'ERFURTH 1.

Digitized by Google

de Leucippe et le mot d'Épicure, il supposa que la matière pondérable était formée de particules indivisibles qu'il nomma *atomes*. A cette notion ancienne et vague il donna un sens précis, en admettant, d'une part, que les atomes de chaque espèce de matière, de chaque corps simple, possèdent un poids invariable, et, de l'autre, que la combinaison entre diverses espèces de matière résulte de la juxtaposition de leurs atomes. Telle est l'hypothèse atomistique que nous avons indiquée, en substance, en traitant des phénomènes chimiques à un point de vue général (p. 8). Elle a permis de donner une interprétation aussi simple que rationnelle des lois de composition des corps, et elle a établi entre ces lois un lien théorique solide.

En effet, si la combinaison entre les corps résulte de la juxtaposition de leurs atomes, ceux-ci étant considérés comme indivisibles et comme possédant un poids invariable pour chaque espèce de matière, il est clair que les combinaisons ne peuvent s'effectuer qu'en proportions définies, car ces proportions définies représentent les rapports invariables entre les poids des atomes qui se juxtaposent. Si, d'un autre côté, un corps peut se combiner avec un autre en plusieurs proportions, de telles combinaisons ne peuvent s'effectuer que par la juxtaposition de 1, de 2, de 3, de 4, etc., atomes de l'un des corps à un ou plusieurs atomes de l'autre. Il en résulte évidemment que, le poids de ce dernier corps étant constant, les poids de l'autre, dans les diverses combinaisons, doivent être multiples l'un de l'autre.

Une hypothèse qui donne une explication si précise et si simple des faits relatifs aux proportions définies et aux proportions multiples est, à coup sûr, digne d'attention. Elle acquiert une portée plus grande encore et s'élève au rang d'une théorie lorsqu'à ces faits elle parvient à en rattacher d'autres, complétement différents des premiers, mais non moins importants.

LOIS DE GAY-LUSSAC, THÉORIE ATOMIQUE

Les gaz se combinent en volumes, d'après des rapports simples. — Relation qui existe entre les densités des gaz et leurs poids atomiques et moléculaires. — Volumes égaux des gaz ou des vapeurs renferment le même nombre de molécules. — Les poids relatifs des molécules sont donnés par les doubles densités rapportées à l'hydrogène.

Parmi ces nouveaux faits il convient de signaler d'abord ceux qui ont été découverts par Gay-Lussac, de 1805 à 1808. Ils sont relatifs aux volumes des gaz qui se combinent.

Expérience. Nous avons introduit dans ce tube (*fig.* 6), renversé sur la cuve à mercure, 10 centim. cubes d'hydrogène et 5 centim. d'oxygène. Le mélange gazeux occupe la partie supérieure du tube qui est un *eudiomètre*. Son extrémité supérieure livre passage à une petite tige de fer, arrondie en boules à chacun de ses bouts, et dont la partie moyenne est mastiquée hermétiquement dans l'épaisseur du verre. Une autre tige de fer traverse horizontalement la paroi du tube à une petite distance de l'extrémité supérieure, de telle sorte que le bout intérieur de cette seconde tige vienne se placer en face, à une petite distance, du bout inférieur de la tige supérieure et verticale. Une petite chaînette de fer s'attache au bout extérieur de la tige horizontale et vient plonger dans le mercure de la cuve. Les choses étant ainsi disposées, je ferme l'extré-

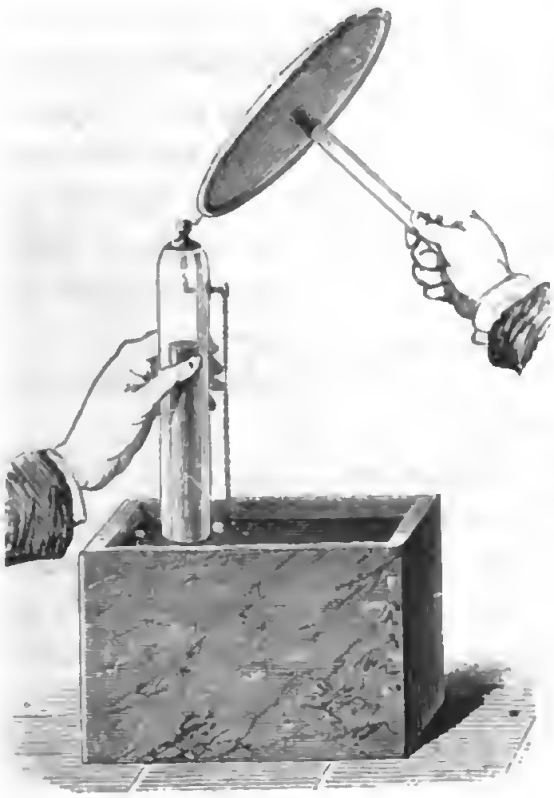


Fig. 6.

mité inférieure de l'eudiomètre à l'aide d'une vis en fer, puis j'approche du bouton supérieur le plateau chargé d'un électrophore ou le bouton d'une bouteille de Leyde. A l'instant une étincelle éclate dans l'intérieur de l'eudiomètre, entre les bouts intérieurs des deux tiges de fer, et l'on voit une vive lueur traverser tout l'espace occupé par le mélange. La combinaison des deux gaz s'est effectuée avec production de chaleur lumineuse. De l'eau s'est formée et s'est condensée sous forme de gouttelettes qu'il est impossible d'apercevoir. Si nous ouvrons l'eudiomètre, en enlevant la vis qui le ferme sous le mercure, nous verrons le métal se précipiter jusqu'au sommet et remplir tout l'espace primitivement occupé par l'hydrogène et par l'oxygène. Ceux-ci se sont donc combinés exactement dans le rapport de 10 volumes du premier à 5 volumes du second, ou plus simplement de 2 volumes à 1 volume.

Si maintenant nous entourions le tube eudiométrique d'un manchon de verre et que nous remplissions celui-ci d'huile chauffée à 120°, la chaleur communiquée à l'eudiomètre suffirait pour réduire en vapeur l'eau condensée sous forme liquide, et nous pourrions constater, toutes corrections faites, que la vapeur occupe exactement un volume égal à 10 centimètres cubes, c'est-à-dire un volume égal à celui de l'hydrogène employé.

Des faits ainsi établis nous tirons cette conséquence que 2 vol. d'hydrogène se combinent exactement avec 1 vol. d'oxygène, en formant 2 vol. de vapeur d'eau.

Ainsi on constate un rapport simple non-seulement entre les volumes des gaz hydrogène et oxygène qui se combinent, mais de plus entre le volume de la vapeur d'eau formée et la somme des volumes des gaz composants. 3 volumes de ces derniers se réduisent à 2 par l'effet de la combinaison.

Des faits analogues ont été découverts pour d'autres gaz, comme le prouvent les exemples suivants :

2 vol. d'azote + 1 vol. oxygène = 2 vol. gaz protoxyde d'azote.
2 vol. de chlore + 1 vol. oxygène = 1 vol. gaz hypochloreux.

Dans d'autres cas la combinaison de deux gaz détermine une

contraction plus forte et le volume initial est réduit de moitié. Ainsi :

1 vol. d'azote + 3 vol. hydrogène = 2 vol. gaz ammoniac.

Enfin, lorsque deux gaz s'unissent à volumes égaux, leur combinaison ne donne lieu, en général, à aucune contraction; en d'autres termes, le volume du gaz qui résulte de la combinaison est égal à la somme des volumes des gaz composants. Ainsi :

1 vol. d'azote + 1 vol. oxygène = 2 vol. bioxyde d'azote.
1 vol. de chlore + 1 vol. hydrogène = 2 vol. gaz chlorhydrique.

De l'ensemble de ces faits on peut donc tirer ces conclusions générales :

1° Qu'il existe un rapport simple entre les volumes des gaz qui se combinent;

2° Qu'il existe un rapport simple entre la somme des volumes des gaz composants et le volume du gaz qui résulte de la combinaison.

Ces lois ont été signalées par Gay-Lussac, qui y a attaché son nom. Leur portée est immense; elles ont ajouté un développement important à la théorie atomique. Le voici :

Si les proportions *pondérales* définies, suivant lesquelles les corps se combinent, représentent, d'après Dalton, les *poids* relatifs de leurs atomes, il est naturel de penser que les proportions *volumétriques* définies et simples suivant lesquelles les gaz se combinent, d'après Gay-Lussac, représentent les *volumes* qu'occupent les atomes. Sous le même volume les gaz renfermeraient donc le même nombre d'atomes. Ampère l'a dit le premier, s'appuyant sur cette considération importante que les gaz se dilatent ou se compriment, à peu de chose près, de la même manière lorsqu'on les soumet aux mêmes variations de température et de pression. Dans de certaines limites, cette proposition est encore vraie aujourd'hui; elle s'applique, en effet, à un grand nombre de gaz simples. Mais si des volumes égaux de ces gaz (mesurés, bien entendu, dans des conditions identiques de température et de pression) renferment le même nombre d'atomes, il est clair que les poids de ces volumes égaux doivent représenter les poids des

atomes. En d'autres termes, les poids atomiques des gaz simples dont il s'agit doivent être proportionnels aux densités.

Les densités des gaz et des vapeurs représentent les poids de ces gaz ou de ces vapeurs, comparés à celui d'un égal volume d'air. Pour les déterminer, on pèse un certain volume d'un gaz donné et on divise ce poids par celui d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression. L'air est donc l'unité à laquelle on rapporte généralement les densités des corps gazeux. Rapportons ces densités à celle de l'hydrogène (*), que nous prendrons pour unité, et nous trouverons que, dans ce cas, les mêmes nombres expriment, à peu de chose près, les densités et les poids atomiques, l'unité à laquelle on rapporte les densités, c'est-à-dire l'hydrogène, étant la même que l'unité à laquelle on rapporte les poids atomiques. Les chiffres inscrits au tableau suivant démontrent qu'il en est ainsi.

NOMS DES CORPS SIMPLES	DENSITÉS DES GAZ OU DES VAPEURS RAPPORTÉES A L'AIR	DENSITÉS RAPPORTÉES A L'HYDROGÈNE	POIDS ATOMIQUES
Hydrogène.	0,0693	1	1
Oxygène.	1,1056	15,9	16
Azote.	0,9714	14,0	14
Soufre (à 1000°).	2,22	32,0	32
Chlore..	2,44	35,2	35,5
Brome..	5,393	77,8	80
Iode..	8,716	125,8	127

On voit par ce tableau que si l'on rapporte la densité des gaz à celle de l'hydrogène prise pour unité, si d'autre part on compare les poids de leurs atomes à celui de l'hydrogène pris pour unité, les mêmes chiffres, à peu de chose près, expriment et les densi-

(*) Pour cela il suffit de multiplier les densités des gaz rapportés à l'air par $\frac{1}{0,0693} = 14,44$ qui est le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène.

tés et les poids atomiques. Ajoutons que pour tous les corps simples pris à l'état de gaz ou de vapeur, on constate, sinon l'égalité, au moins un rapport simple entre les densités rapportées à l'hydrogène et le poids atomique. Ces relations remarquables ont été découvertes par Gay-Lussac.

Mais poursuivons.

Volumes égaux des gaz simples énumérés plus haut renferment un égal nombre d'atomes. Deux volumes d'hydrogène renferment donc deux fois plus d'atomes qu'un volume d'oxygène, et lorsque ces deux gaz se combinent dans le rapport de 2 volumes du premier à 1 volume du second, il faut nécessairement admettre que chaque atome d'oxygène trouve à se combiner et se combine en effet avec 2 atomes d'hydrogène. Nous dirons donc que l'eau est formée de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Ces trois atomes, ainsi unis, constituent la plus petite quantité d'eau qui puisse exister à l'état libre. C'est ce qu'on nomme *une molécule* d'eau.

Mais quel est le volume qu'occupe cette molécule? L'expérience nous l'apprend. Nous avons vu, en effet, que 2 volumes d'hydrogène, en se combinant avec 1 volume d'oxygène donnent 2 volumes de vapeur d'eau. Une molécule d'eau occupe donc, à l'état de vapeur, 2 volumes, si 1 atome d'hydrogène occupe 1 volume, et si 1 atome d'oxygène occupe 1 volume. On le voit, les volumes représentent les atomes : et les poids relatifs des volumes égaux, c'est-à-dire les densités, représentent les poids des atomes.

Considérons maintenant un autre gaz composé, le gaz ammoniac, formé d'hydrogène et d'azote. Une expérience très-simple va nous apprendre en quelle proportion les atomes de ces corps y sont unis et quel est le volume qu'occupe la combinaison, si on le compare aux volumes des gaz composants.

Expérience. J'introduis 100 volumes de gaz ammoniac dans ce tube (*fig.* 7) renversé sur la cuve à mercure et dont les parois sont traversées, à la partie supérieure, par deux fils de platine qui s'arrêtent dans l'intérieur du tube, à une petite distance l'un de l'autre. J'attache à ces deux fils de platine les extrémités des deux fils conducteurs d'une bobine de Ruhmkorff, je fais passer

le courant et je vois une série d'étincelles électriques éclater dans le tube entre les extrémités des fils de platine, au milieu du gaz ammoniac. Celui-ci est immédiatement décomposé et le niveau du mercure s'abaisse dans le tube. Lorsque l'expérience

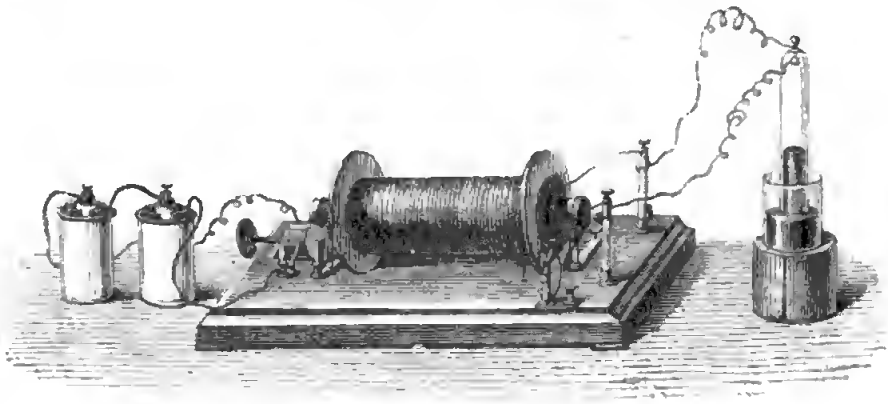


Fig. 7.

sera terminée je pourrai constater que le volume du gaz aura doublé. Au lieu de 100 volumes, j'ai maintenant 200 volumes, les gaz étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression. Je pourrai constater de plus (*) que ces 200 volumes de gaz résultant de la décomposition de 100 volumes d'ammoniaque, sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote. Ces 150 volumes d'hydrogène et ces 50 volumes d'azote sont condensés, par l'effet de leur combinaison, en 100 volumes de gaz ammoniac. En d'autres termes, 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'azote sont combinés ensemble dans 2 volumes d'ammoniaque. Et comme les volumes représentent les atomes, nous pourrons dire que 3 atomes d'hydrogène sont unis à 1 atome d'azote dans l'ammoniaque. Mais la quantité d'ammoniaque qui renferme 1 atome d'azote et 3 atomes d'hydrogène est la plus petite quantité d'ammoniaque qui puisse exister. C'est une *molécule* d'ammoniaque, et cette molécule occupe 2 volumes, si 1 atome d'azote ou 1 atome d'hydrogène occupe 1 volume.

Voici donc un autre gaz composé, le gaz ammoniac, dont la molécule occupe 2 volumes, comme celle de l'eau. Il en est ainsi

(*) A l'aide d'un procédé analytique qui sera indiqué plus tard.

pour tous les gaz. Tous les atomes qui se sont unis entre eux pour constituer la molécule d'un gaz ou d'une vapeur, y sont condensés de telle sorte que la molécule occupe le même volume que la molécule de vapeur d'eau, que la molécule d'ammoniaque.

Nous dirons donc, modifiant la proposition d'Ampère, que *les gaz, à volume égal, renferment le même nombre de molécules*, et que chacune de ces molécules occupe 2 volumes, si 1 atome d'hydrogène occupe 1 volume. Il en résulte que le poids de 2 volumes d'un gaz composé représente le poids de sa molécule, le poids de 1 volume d'hydrogène étant 1. Mais le poids de 2 volumes d'un gaz ou d'une vapeur n'est autre chose que sa double densité rapportée à l'hydrogène. Car la densité est le poids de 1 volume comparé au poids de 1 volume d'hydrogène. Pour trouver le poids de la molécule (le poids de 2 volumes) d'un gaz ou d'une vapeur, il suffit donc de multiplier par 2 sa densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).

Généralement, les densités des gaz et des vapeurs sont rapportées à celles de l'air. Pour trouver les densités par rapport à l'hydrogène, on multiplie les premières par le rapport de la densité de l'hydrogène à celle de l'air $= \frac{1}{0,0693} = 14,44$. Le produit ainsi obtenu exprime la densité par rapport à l'hydrogène, c'est-à-dire le poids de 1 volume.

En résumé, les nombres qui représentent les doubles densités des gaz ou des vapeurs, rapportées à l'hydrogène, expriment aussi les poids moléculaires de ces gaz ou de ces vapeurs, c'est-à-dire le poids de tous les atomes qui composent cette molécule, celui d'un atome d'hydrogène étant 1. Et l'on voit que pour trouver ces doubles densités rapportées à l'hydrogène, il suffit de multiplier les densités rapportées à l'air par 2 fois le rapport de la densité de l'air à celle de l'hydrogène, c'est-à-dire par le facteur constant

$$2 \times \frac{1}{0,0693} = \frac{2}{0,0693} = 28,88$$

On le voit, si les poids atomiques de certains gaz simples peuvent être déduits de la comparaison de leurs densités, cette même donnée physique peut aussi servir à la détermination des poids moléculaires des gaz composés.

Reprenons les exemples qui nous sont déjà familiers et déduisons les poids moléculaires de l'eau et de l'ammoniaque de la densité de la vapeur d'eau et de la densité du gaz ammoniac.

La densité de la vapeur d'eau, déterminée par Gay-Lussac, est de 0,6235. Pour trouver le poids moléculaire de l'eau, il suffit de multiplier ce chiffre par 28,88. Le produit = 18 exprime le poids d'une molécule d'eau, qui est formée, en effet, de

2 atomes d'hydrogène.	= 2
1 atome d'oxygène.	= 16
1 molécule d'eau.	= 18

H. Davy a trouvé, pour la densité du gaz ammoniac, le chiffre 0,5901. Celui-ci étant multiplié par 28,88, le produit 17,04 doit représenter le poids d'une molécule d'ammoniaque. En effet, l'ammoniaque est formée de

3 atomes d'hydrogène.	= 3
1 atome d'azote.	= 14
1 molécule d'ammoniaque.	= 17

En résumé, la découverte des lois qui règlent les combinaisons en volumes des gaz entre eux, a secondé, de la manière la plus efficace, les progrès de la théorie atomique.

En premier lieu, elle a établi une distinction marquée entre la notion de l'équivalent et celle de l'atome. Les équivalents représentent les proportions pondérales des corps qui se combinent; les poids atomiques représentent les poids relatifs des volumes des gaz qui entrent en combinaison. L'équivalent de l'hydrogène c'est l'unité de poids de l'hydrogène, et à cette unité sont rapportés les poids des autres corps tels qu'ils entrent en combinaison. Le poids atomique de l'hydrogène, c'est le poids de 1 volume d'hydrogène, pris pour unité, et à cette unité sont rapportés les poids atomiques des autres corps.

En second lieu, la découverte de Gay-Lussac a montré le parti qu'on pouvait tirer de la détermination des densités des gaz et des vapeurs, pour la fixation des poids atomiques des corps simples et des poids moléculaires des corps composés.

Mais cette ressource serait insuffisante dans un grand nombre de cas. Elle ne s'applique, en effet, qu'aux corps gazeux ou à ceux qu'on peut réduire en vapeurs, dans des conditions convenables. Or il existe une foule de matières qui ne sont point dans ce cas, et l'on rencontrerait, pour la détermination des poids atomiques de certains éléments, des difficultés sérieuses, si l'on ne pouvait invoquer une loi physique, découverte par deux physiciens français, Dulong et Petit. Elle a trait aux relations qui existent entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques.

LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES

On sait que pour élever d'un même nombre de degrés la température de différents corps, il faut leur fournir, à poids égaux, des quantités de chaleur très-diverses. Ainsi 1 kilogramme d'eau exige, pour élever sa température de 1 degré, 30 fois plus de chaleur que 1 kilogramme de mercure, et si l'on représente par 1 la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau, la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme de mercure sera représentée par la fraction $0,0333 = \frac{1}{30}$. Cette fraction exprime la chaleur spécifique du mercure entre 0° et 100°.

La chaleur spécifique d'un corps solide ou liquide est donc la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un certain poids de ce corps, si l'on représente par l'unité la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température d'un poids égal d'eau.

En 1820, Dulong et Petit ont découvert ce fait remarquable, que si l'on multiplie les chiffres qui expriment les chaleurs spécifiques des corps simples, liquides ou solides, par ceux qui représentent leurs poids atomiques, on obtient un produit sensiblement constant; en d'autres termes, que les chaleurs spécifiques des corps simples, liquides ou solides, sont en raison inverse de leurs poids atomiques. Il en résulte que si l'on prenait des quantités pondérales des corps simples représentant les poids atomiques, il faudrait, pour élever leur température de

1 degré, sensiblement les mêmes quantités de chaleur. On peut donc exprimer la loi de Dulong et Petit en disant que les atomes des corps simples solides ont sensiblement la même chaleur spécifique.

Cette loi permet de déduire le poids atomique de la chaleur spécifique. En effet, si la chaleur spécifique, multipliée par le poids atomique, donne un produit sensiblement constant qu'on peut nommer *chaleur atomique*, il est évident qu'en divisant ce produit par la chaleur spécifique on doit trouver le poids atomique. Ce produit qui représente la chaleur atomique est = 6,4, en moyenne, comme on peut s'en convaincre en consultant le tableau suivant :

NOMS CORPS SIMPLES SOLIDES	CHALEURS SPÉCIFIQUES	POIDS ATOMIQUES	PRODUITS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES PAR LES POIDS ATOMIQUES. CHALEUR ATOMIQUE
Soufre entre 0° et 100°. . . .	0,2026	[illegible]	6,483
Sélénium..	0,0762	79,5	6,058
Tellure.	0,0474	129	[illegible]
Brome [entre — 78° et — 20°].	0,0843	80	6,744
Iode [entre 0 et 100°].	0,0541	127	6,873
Phosphore [entre + 1° et + 30°].	0,1887	31	5,850
Arsenic.	0,0814	75	6,105
Carbone (diamant).	0,147	12	1,764
Bore cristallisé.	0,250	11	2,750
Silicium (moyenne).	0,176	28	4,928
Potassium.	0,1695	39,1	6,500
Sodium [entre — 34 et + 7°].	0,2934	23	6,748
Lithium.	0,9408	7	6,586
Thallium..	0,03355	204	6,844
Magnésium..	0,2499	24	5,998
Aluminium..	0,2143	27	5,786
Manganèse	0,1217	55	6,693
Fer.	0,01100	56	6,116
Zinc..	0,09555	65,2	6,230

NOMS DES CORPS SIMPLES SOLIDES	CHALEURS SPÉCIFIQUES	POIDS ATOMIQUES	PRODUITS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES PAR LES POIDS ATOMIQUES CHALEUR ATOMIQUE
Cadmium	0,05669	112	6,349
Cobalt	0,1068	59	6,301
Nickel	0,1089	59	6,424
Tungstène	0,0334	184	6,146
Molybdène	0,0722	96	6,931
Plomb	0,0314	207	6,499
Bismuth	0,0308	210	6,468
Cuivre	0,09515	63,5	6,042
Antimoine	0,05077	122	6,195
Étain	0,05625	118	6,635
Mercure [entre — 77°,5 et — 44]	0,03247	200	6,494
Argent	0,05701	108	6,157
Or	0,0324	197	6,383
Platine	0,03295	197,5	6,503
Palladium	0,0593	106,5	6,315
Osmium	0,05065	199,2	6,101
Rhodium	0,05805	104,4	6,058
Iridium	0,03259	198	6,452

On le voit, seuls le carbone, le silicium et le bore font exception à la loi de Dulong et Petit : les produits de leurs chaleurs spécifiques par les poids atomiques s'écartent beaucoup de la moyenne 6, 4. Pour tous les autres corps, la loi se vérifie et apporte un secours puissant à la fixation des poids atomiques. Nous donnons plus loin le tableau complet de ces poids atomiques, tels que nous les avons adoptés dans cet ouvrage.

NOMENCLATURE ET NOTATION CHIMIQUES

Principe de la nomenclature française. — Nomenclature des composés oxygénés. — Anhydrides ou acides anhydres, oxydes. — Acides hydratés et hydrates métalliques. — Sels. — Nomenclature des composés non oxygénés.

Considérations générales. — On connaît aujourd'hui 64 substances dont on n'a pu retirer qu'une seule espèce de matière et

qu'on considère, en conséquence, comme des *corps simples* (p. 4). En se combinant entre eux ils forment une multitude innombrable de *corps composés*, renfermant deux ou un plus grand nombre d'éléments. Pour distinguer tous ces corps les uns des autres, il est nécessaire de donner un nom à chacun d'eux, car chacun constitue une espèce distincte.

Quant aux corps simples, leurs noms sont choisis au hasard et rappellent, dans certains cas, quelque propriété saillante de la substance qu'ils désignent. Il en était de même, autrefois, pour les corps composés : aucune règle précise ne servait de base à leur nomenclature. De là une complication dans les mots qui embarrassait l'exposition des idées, et souvent, pour une seule et même substance, une synonymie dont le moindre inconvénient était de fatiguer inutilement la mémoire. Aussi les chimistes ont-ils senti la nécessité de créer une nomenclature régulière, applicable aux corps composés, et propre à rappeler leur composition. Tel est le principe de la nomenclature française, œuvre de Guyton de Morveau, qui fut secondé par Lavoisier, Berthollet et Fourcroy. Cette nomenclature, à laquelle les progrès de la science ont apporté de légères modifications, est encore en usage aujourd'hui.

Indépendamment de ce langage, dont nous allons exposer les règles, les chimistes ont adopté une notation écrite qui exprime, sous une forme concise, la composition atomique des corps. Le nom de chaque corps simple est exprimé par un symbole qui en représente l'atome. Ce symbole est une lettre, l'initiale du nom du corps simple. Ainsi H représente 1 atome d'hydrogène pesant 1, O représente 1 atome d'oxygène pesant 16. En combinant ces symboles entre eux, il est facile de représenter d'une manière précise la composition atomique des corps composés. De cette combinaison résultent les *formules chimiques*. Berzelius en a introduit l'usage dans la science.

Nous donnons, dans le tableau suivant, les noms des corps simples aujourd'hui connus. Nous y joignons leurs poids atomiques, et les symboles ou signes abrégés par lesquels on est convenu de représenter les atomes des corps simples.

Digitized by Google

NOMS DES ÉLÉMENTS	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES	NOMS DES ÉLÉMENTS	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES
Aluminium. . . .	Al	27	Mercure.	Hg	200
Antimoine. . . .	Sb	122	Molybdène	Mo	96
Argent.	Ag	108	Nickel.	Ni	59
Arsenic.	As	75	Niobium.	Nb	»
Azote.	Az	14	Or.	Au	197
Barium.	Ba	137	Osmium.	Os	199,2
Bismuth.	Bi	210	Oxygène.	O	16
Bore.	Bo	11.	Palladium. . . .	Pd	106,6
Brome.	Br	80	Phosphore . . .	Ph	31
Cadmium.	Cd	112	Platine.	Pt	197,5
Calcium.	Ca	40	Plomb.	Pb	207
Carbone.	C	12	Potassium.	K	39,1
Cérium.	Ce	»	Rhodium.	Rh	104,4
Césium.	Cs	133	Rubidium.	Rb	85,4
Chlore.	Cl	35,5	Ruthénium. . . .	Ru	104,4
Chrome.	Cr	53,5	Sélénium.	Se	79,5
Cobalt.	Co	59	Silicium.	Si	28
Cuivre.	Cu	63,5	Sodium.	Na	23
Didymium . . .	D	»	Soufre.	S	32
Erbium.	E	»	Strontium. . . .	Sr	87,5
Étain.	Sn	118	Tantale.	Ta	184,6
Fer.	Fe	56	Tellure.	Te	129
Fluor.	Fl	19	Terbium.	Tr	»
Glucinium	Gl	14	Thallium.	Tl	204
Hydrogène. . . .	H	1	Thorium.	Th	»
Iode.	I	127	Titane.	Ti	50
Indium.	In	»	Tungstène.	W	184
Iridium.	Ir	198	Uranium.	Ur	120
Lanthane.	La	96	Vanadium.	V	68,6
Lithium.	Li	7	Yttrium	Y	64,4
Magnésium. . . .	Mg	24	Zinc.	Zn	65,2
Manganèse. . . .	Mn	55	Zirconium.	Zr	67

Le plus grand nombre de ces corps simples possèdent certaines propriétés physiques qui les caractérisent comme *métaux*. Ils sont opaques, doués d'un éclat particulier qu'on nomme métallique, et qui ne disparaît pas sous le brunissoir. Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

D'autres corps simples, en plus petit nombre, sont dépourvus

Digitized by Google

de ces propriétés. On les a nommés *métalloïdes*. Parmi ces derniers on compte les corps suivants :

HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	BORE
—	SOUFRE	PHOSPHORE	SILICIUM
FLUOR	SÉLÉNIUM	ARSENIC	CARBONE
CHLORE	TELLURE	ANTIMOINE	
BROME			
IODE			

Nomenclature des corps composés. Le principe de la nomenclature française est d'indiquer par les noms la composition des combinaisons chimiques. Parmi ces dernières, les plus nombreuses et les plus importantes sont les combinaisons renfermant de l'oxygène. Elles sont binaires ou ternaires, c'est-à-dire que l'oxygène y est combiné avec un seul élément ou avec 2 éléments.

Corps oxygénés binaires. — Considérons d'abord les corps oxygénés les plus simples, c'est-à-dire ceux qui résultent de la combinaison de l'oxygène avec un autre corps simple, métalloïde ou métal. Ces combinaisons constituent les *acides anhydres* ou *anhydrides* et les *oxydes*. Les acides anhydres résultent généralement de l'union d'un métalloïde avec l'oxygène; les oxydes, qu'on nomme métalliques, se forment par la combinaison d'un métal avec l'oxygène.

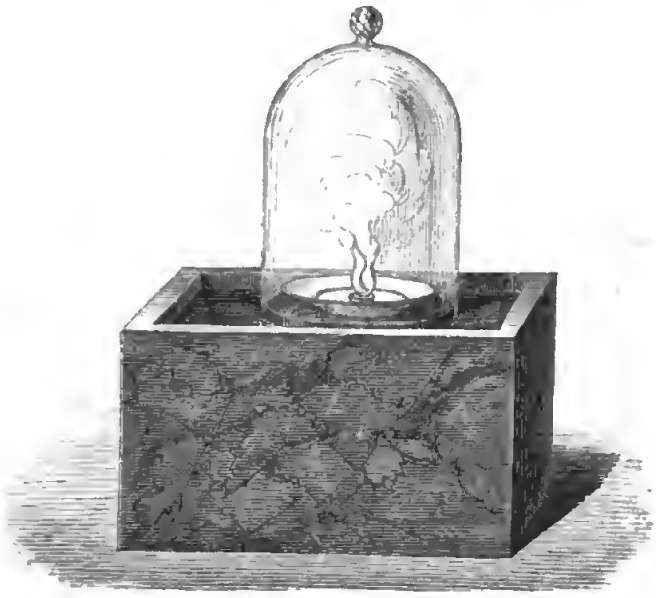


Fig. 8.

Expérience Dans une capsule flottant sur le mercure a on introduit un morceau de phosphore. On y met le feu et on recouvre aussitôt la capsule d'une cloche de verre. Le phosphore brûle et répand des vapeurs épaisses qui vont se condenser en flocons blancs sur les parois de la cloche. Ce corps résulte de la combi-

naison du phosphore avec l'oxygène : c'est l'*acide phosphorique anhydre* ou *anhydride phosphorique*.

Qu'on chauffe du plomb à l'air et qu'on le maintienne en fusion pendant quelque temps : on verra sa surface brillante se ternir et se recouvrir de pellicules grises, qui finiront par se convertir en une poussière jaune. Ce corps s'est formé par la combinaison de l'oxygène avec le plomb. C'est l'*oxyde de plomb* ou *oxyde plombique*.

Mais de telles combinaisons peuvent s'effectuer en diverses proportions, ainsi que nous l'avons vu. Un atome d'un corps peut s'unir à 1, 2, 3 atomes d'oxygène, et les noms des composés ainsi formés doivent indiquer le degré d'oxydation. Prenons des exemples.

Le soufre forme, avec l'oxygène, deux combinaisons, l'une renferme pour 1 atome de soufre, 2 atomes d'oxygène ; l'autre renferme pour 1 atome de soufre, 3 atomes d'oxygène. On les désigne par les noms suivants : anhydride sulfu*reux* ou acide sulfu*reux* anhydre, anhydride sulfu*rique* ou acide sulfu*rique* anhydre.

Dans la notation écrite, on les représente par les symboles

$$SO^2$$
$$SO^3$$

qui expriment leur composition atomique.

On voit que le degré d'oxydation est marqué par la terminaison en *eux* ou *ique*, de l'adjectif qui est ajouté au nom générique *anhydride* et qui indique l'espèce.

Les mêmes principes sont applicables à la nomenclature des *oxydes*.

Ainsi le mercure forme, avec l'oxygène, deux combinaisons :

La première renferme, pour 2 atomes de mercure, 1 atome d'oxygène.

La seconde, pour 1 atome de mercure, 1 atome d'oxygène.

On les désigne par les noms et les symboles suivants :

Oxyde mercureux. . . . . Hg^2O
Oxyde mercurique. . . . . $Hg\,O$

On emploie quelquefois les dénominations de *protoxyde*, de *sexquioxyde*, de *bioxyde*.

Ainsi on nomme :

Protoxyde la combinaison de	1 atome de métal avec	1 atome d'oxygène
Sesquioxyde.	2 atomes.	3 atomes d'oxygène
Bioxyde.	1 atome.	2 atomes d'oxygène

Il est donc facile de comprendre la signification des noms et des symboles suivants :

Protoxyde de manganèse.	$Mn\,O$
Sesquioxyde de manganèse.	Mn^2O^3
Bioxyde de manganèse.	$Mn\,O^2$

Souvent on désigne sous le nom de *peroxyde* l'oxyde le plus riche en oxygène.

Acides hydratés et hydrates métalliques. — Les composés oxygénés que nous venons de considérer peuvent s'unir à l'eau pour former des combinaisons plus complexes, qui sont ternaires, c'est-à-dire qui renferment 3 éléments. En effet, aux 2 éléments du composé oxygéné vient s'ajouter, indépendamment de l'oxygène de l'eau, un troisième élément, son hydrogène.

Les *acides hydratés* résultent de la fixation de l'eau sur les acides anhydres.

Expérience. Ce corps blanc, qui se présente en houppes soyeuses, constitue l'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre, SO^3. Il est fort volatil, et aussitôt que j'ouvre le flacon qui le renferme, sa vapeur, rencontrant l'air humide, forme d'épaisses vapeurs blanches. J'en projette une petite quantité dans l'eau. L'anhydride disparaît aussitôt en se combinant avec ce liquide. Telle est l'énergie de cette réaction, que la chaleur dégagée donne lieu à une production de vapeur d'eau, laquelle se formant et se condensant subitement au milieu d'une masse liquide plus froide, occasionne un bruit particulier, une espèce de sifflement. Ayant ainsi dissous l'anhydride sulfurique, l'eau présente une forte réaction acide. Elle renferme l'acide sulfurique hydraté, le vrai acide

Digitized by Google

sulfurique, le composé connu depuis si longtemps sous le nom d'huile de vitriol.

Nous pouvons essayer de représenter cette réaction dans le langage abrégé des formules, qui exprime, avec tant de précision, la composition atomique des corps. Celle de l'anhydride sulfurique est représentée par la formule

$$SO^3$$

celle de l'eau par la formule

$$H^2O.$$

Si donc l'acide sulfurique hydraté résulte de l'addition de tous les éléments de l'eau à ceux de l'anhydride sulfurique, celui-ci devra renfermer

$$SO^3 + H^2O = H^2SO^4$$

Ceci est une *équation chimique*, et l'on voit que les deux termes du premier membre expriment la composition atomique des corps qui réagissent, et que l'unique terme du second membre donne celle du produit de la réaction. Une telle équation est en quelque sorte un compte d'atomes, et la somme de tous les atomes inscrits au premier membre de l'équation doit *balancer* exactement la somme de tous ceux inscrits au second.

Mais poursuivons l'exposition de réactions analogues à la précédente et précisons-les dans le langage des mots et dans celui des symboles.

On connaît un acide azotique anhydre, ou anhydride azotique. Il résulte de l'union de l'azote avec l'oxygène et sa composition atomique est représentée par la formule Az^2O^5. En s'unissant à l'eau, il forme l'acide azotique hydraté, qui est le véritable acide azotique :

$$\underset{\substack{\text{Anhydride azotique}\\ \text{(1 molécule.)}}}{Az^2O^5} + H^2O = \underset{\substack{\text{Acide azotique hydraté}\\ \text{(2 molécules.)}}}{2(HAzO^3)}$$

Ces exemples, que nous pourrions multiplier, donnent une idée de la constitution des acides hydratés, c'est-à-dire des acides proprement dits ou normaux, qui sont des composés ternaires. Les règles que nous avons exposées pour la nomenclature des

anhydrides s'appliquent d'ailleurs à la nomenclature des acides. On dit acide *phosphorique*, acide *phosphoreux*. Le terme acide *hypophosphoreux* désigne un acide du phosphore moins riche en oxygène que l'acide phosphoreux.

Les *hydrates métalliques* résultent de la fixation de l'eau sur les oxydes métalliques. Tout le monde sait qu'un morceau de chaux vive, arrosé d'eau, s'échauffe, augmente de volume, se fendille et finit par se convertir en une poudre blanche impalpable qui constitue la chaux éteinte, combinaison de chaux et d'eau. Or la chaux vive est l'oxyde d'un métal qu'on nomme calcium. En s'emparant des éléments de l'eau, elle forme un composé ternaire de calcium, d'hydrogène et d'oxygène, c'est la chaux hydratée ou l'hydrate de calcium.

$$\underset{\text{Oxyde de calcium.}}{CaO} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Hydrate de calcium.}}{H^2CaO^2}$$

Le métal potassium, radical de la potasse, donne, avec l'oxygène, un oxyde qui renferme pour un atome d'oxygène 2 atomes de potassium. La composition de ce corps est donc représentée par la formule

$$K^2O.$$

Il s'unit à l'eau avec une énergie extrême et forme avec elle un hydrate de potassium, qui est la potasse caustique :

$$\underset{\text{Oxyde de potassium.}}{K^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Hydrate de potassium (2 molécules.)}}{2KHO}$$

Sels. — Les sels résultent de l'action des acides sur les oxydes ou sur les hydrates métalliques.

Expérience. Reprenons, en la modifiant, une expérience que nous avons déjà décrite (page 18).

Ce liquide est de l'acide azotique étendu d'eau. J'y verse (fig. 5) quelques gouttes de sirop de violettes, qui rougit immédiatement. Ce second liquide est une solution étendue de potasse caustique Le sirop de violettes que j'y laisse tomber prend immédiatement une teinte verte.

Je verse maintenant, goutte à goutte, cette dernière liqueur, qui est alcaline, dans la liqueur acide en agitant celle-ci continuellement, et il arrive un moment où la teinte rouge disparait pour faire place à la couleur violette du sirop. La liqueur est maintenant *neutre*. Elle ne renferme ni acide azotique libre ni potasse. Tous deux ont disparu comme tels. Ils se sont neutralisés réciproquement en perdant, le premier, sa saveur acide, le second, sa causticité extrême. Ils ont donné naissance à un corps dont la saveur est salée, fraiche et qui ne manifeste aucune action sur les couleurs végétales. C'est un sel neutre qui s'est formé. On le nomme azotate de potassium. C'est le nitre ou salpêtre des anciens chimistes. Il n'est point l'unique produit de la réaction. De l'eau s'est formée en même temps que lui, et si nous voulons saisir le phénomène tout entier, nous représenterons la réaction par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^3} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{HKO} = \underset{\text{Azotate de potassium.}}{KAzO^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

On le voit, le sel azotate de potassium est un composé ternaire semblable, dans sa constitution, à l'acide azotique lui-même. En comparant les deux formules :

$HAzO^3$ acide azotique,
$KAzO^3$ azotate de potassium,

on voit qu'elles diffèrent en cela seulement, que K tient dans la seconde la place occupée par H dans la première. On peut donc dire que l'azotate de potassium représente, en quelque sorte, de l'acide azotique hydraté, dont l'hydrogène a été remplacé par une quantité équivalente de métal. Et cette définition s'applique à la classe entière des composés dont il s'agit. Un sel représente un acide hydraté dont l'hydrogène a été remplacé, en totalité ou en partie, par une quantité équivalente de métal.

Les acides hydratés constituent, en quelque sorte, des sels d'hydrogène : ils se neutralisent lorsque cet hydrogène est remplacé par un métal. L'acide ou le sel d'hydrogène devient alors sel de métal ou sel métallique. Au point de vue de la théorie, un acide hydraté est donc un composé du même ordre qu'un sel,

Digitized by Google

et si, en fait, ces corps sont séparés par de si grandes différences de propriétés, cela est dû à la nature de la base. Quelle différence, en effet, entre le gaz hydrogène et les métaux!

Nous avons vu un sel se former par l'action d'un acide hydraté (l'acide azotique) sur un hydrate métallique (la potasse). Les oxydes anhydres eux-mêmes donnent des sels en réagissant sur les acides.

Expérience. De l'oxyde de plomb jaune que je fais digérer avec de l'acide sulfurique faible, se convertit en une poudre blanche insoluble, qui est du sulfate de plomb. C'est un sel et il n'est point l'unique produit de la réaction, car de l'eau s'est formée en même temps que lui.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Oxyde de plomb.}}{PbO} = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{PbSO^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Enfin, parmi les autres modes de formation des sels, il en est un qui est digne d'intérêt et dont nous donnerons une idée par l'exemple suivant :

L'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre se combine directement et énergiquement avec la baryte ou oxyde de barium, et de cette addition de tous les éléments de l'anhydride à tous les éléments de l'oxyde résulte un sel, le sulfate de barium.

$$SO^3 + BaO = BaO,SO^3 \text{ ou } BaSO^4$$

Mais que ce sel prenne naissance dans ces conditions ou par l'action de l'acide sulfurique hydraté, si on le compare à ce dernier acide, on voit qu'il n'en diffère que par la substitution de Ba à H^2.

H^2SO^4 acide sulfurique, sulfate d'hydrogène.
$BaSO^4$ sulfate de barium.

Les réactions que nous venons d'étudier et qui indiquent les principaux modes de formation des sels, sont de nature à préciser la définition que nous avons donnée plus haut, en disant que les sels dérivent des acides par la substitution d'un métal à l'hydrogène de ceux-ci. La nomenclature elle-même définit et consacre ces rapports. Le sel prend le nom de l'acide et ce nom marque le

genre. Pour distinguer les sels formés par un même acide, on fait suivre le nom générique du nom du métal qui marque l'espèce.

Ainsi l'acide sulfurique donne des sulfates.
l'acide azotique. . . . . azotates.
l'acide perchlorique. . . . perchlorates.
l'acide sulfureux. . . . . sulfites.
l'acide hyposulfureux . . . hyposulfites.

A ces noms génériques on ajoute les noms des métaux qui entrent dans la composition des sels et qui les spécifient, en quelque sorte. On dit :

Sulf*ate* de potassium, de fer, de cuivre, de plomb, etc.;
Sulf*ite* de sodium;
Azot*ate* de potassium, de barium, de mercure, etc.

Mais nous savons qu'un seul et même métal peut former, avec l'oxygène, divers degrés d'oxydation. Ces différents oxydes, en réagissant sur un seul et même acide, donnent naissance à divers sels.

Ainsi on obtient deux sulfates différents, suivant qu'on fait agir sur l'acide sulfurique l'oxyde cuivreux ou l'oxyde cuivrique (p. 40).

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Oxyde cuivreux.}}{Cu^2O} = \underset{\text{Sulfate cuivreux.}}{Cu^2SO^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Oxyde cuivrique.}}{CuO} = \underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Il est facile de distinguer ces deux sels l'un de l'autre en ajoutant au substantif sulfate, les adjectifs *cuivreux* ou *cuivrique*. On dit de même sulfate mercu*reux* et sulfate mercu*rique;* sulfate fer*reux* et sulfate fer*rique*.

Les développements qui précèdent donnent une idée suffisante, pour le moment, de la constitution et de la nomenclature des sels. Nous compléterons cet exposé dans la suite de cet ouvrage.

Nomenclature des composés non oxygénés. — Les métalloïdes, autres que l'oxygène, peuvent se combiner entre eux ou avec les métaux. Pour désigner de telles combinaisons, on fait suivre le nom de l'un des corps, terminé en *ure*, de celui de

l'autre. Le premier marque le genre, le second l'espèce. Ainsi les combinaisons des métaux avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le carbone se nomment chlo*rures*, brom*ures*, iod*ures*, sulf*ures*, phosph*ures*, arséni*ures*, carb*ures*. On dit chlorure de sodium, bromure de potassium, iodure de plomb, arséniure de zinc, carbure de fer.

Mais un métalloïde, tel que le chlore ou le soufre, peut former, comme l'oxygène, plusieurs composés avec un seul et même métal. Dans ces composés 1 atome de métal s'unit à 1 ou 2 atomes de soufre, à 1, 3, 5 atomes de chlore, ou encore à 2 ou 4 atomes de chlore. Cette composition atomique est exprimée par les noms et les symboles suivants :

Monosulfure de fer.	FeS
Disulfure de fer.	FeS^2
Trichlorure de phosphore.	$PhCl^3$
Pentachlorure de phosphore.	$PhCl^5$
Dichlorure d'étain..	$SnCl^2$
Tétrachlorure d'étain.	$SnCl^4$
Trichlorure d'antimoine..	$SbCl^3$
Pentachlorure d'antimoine.	$SbCl^5$

On peut aussi distinguer les divers chlorures ou sulfures d'un seul et même métal en ajoutant au nom de ce dernier les terminaisons *eux* ou *ique*. Ainsi on dit chlorure ferr*eux*, chlorure ferr*ique*, chlorure stann*eux*, chlorure stann*ique*, chlorure mercur*eux*, chlorure mercur*ique*.

Les combinaisons du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, etc., avec l'hydrogène, sont des acides : elles échangent facilement leur hydrogène contre un métal pour former des composés analogues aux sels oxygénés et qui constituent les *sels haloïdes* de Berzelius.

Expérience. Ce liquide fumant est une solution aqueuse concentrée d'une combinaison de chlore et d'hydrogène qu'on nomme *acide chlorhydrique*. Je le verse dans une solution concentrée de potasse caustique. Aussitôt je vois apparaître un précipité blanc formé par de petits cristaux et offrant l'aspect d'un sel. C'est du chlorure de potassium. Il s'est formé en vertu

Google

de la réaction suivante, qui a donné lieu à un dégagement de chaleur.

HCl	+	KHO	=	KCl	+	H^2O
Acide chlorhydrique.		Potasse caustique. (Hydrate de potassium.)		Chlorure de potassium.		Eau.

Les combinaisons hydrogénées du brome, de l'iode, du fluor, du soufre, etc., possèdent des propriétés analogues. On les nomme :

Acide bromhydrique.	HBr
Acide iodhydrique.	HI
Acide fluorhydrique.	HFl
Acide sulfhydrique ou hydrogène sulfuré.	H^2S

Les chlorures peuvent se combiner entre eux. Il en est de même des bromures, iodures, sulfures, etc. Si dans une solution concentrée de chlorure platinique je verse une solution de chlorure de potassium, je vois apparaître un précipité jaune qui constitue une combinaison des deux chlorures. C'est le chlorure double de platine et de potassium, ou chloro-platinate de potassium.

Il existe de même des sulfures doubles, formés par l'union de deux sulfures simples. De telles combinaisons constituent ce qu'on nomme des *sulfo-sels*, des *chloro-sels*, etc.

Alliages et amalgames. — Les combinaisons des métaux entre eux portent le nom d'*alliages*. On nomme *amalgames* les alliages du mercure, c'est-à-dire les combinaisons de ce métal liquide avec un autre métal.

HYDROGÈNE

Densité rapportée à l'air.	0,0613
Poids atomique (poids de 1 vol. d'hydrogène pris pour unité).	1
Poids de la molécule HH (poids de 2 vol.).	2

Ce corps a été découvert, en 1766, par le physicien anglais Cavendish. Il constitue un des éléments de l'eau ; de là le nom d'hydrogène qui lui a été donné par Lavoisier.

Expériences. 1° Dans une éprouvette remplie de mercure on fait passer un petit morceau de sodium qui s'élève rapidement

au sommet ; puis on introduit de l'eau (*fig.* 9). A l'instant où le sodium arrive au contact de ce liquide, on observe un vif dégagement de gaz ; c'est l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau. La réaction qui le met en liberté est exprimée par l'équation suivante :

$$H^2O + Na = NaHO = H \text{ (*)}$$

Eau. Sodium. Hydrate de sodium. Hydrogène.

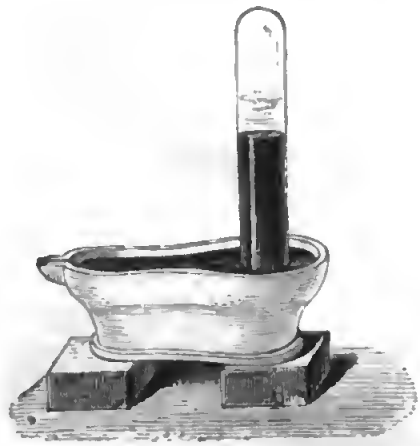


Fig. 9.

Qu'on renverse l'éprouvette qui renferme le gaz et qu'on approche rapidement de l'orifice une bougie allumée, on verra apparaître une flamme pâle. Un papier de tournesol rouge que l'on plonge dans l'eau contenue dans l'éprouvette, à la surface du mercure, prendra immédiatement une teinte bleue, et ce changement de teinte est produit par l'hydrate de sodium ou soude caustique que cette eau tient en solution.

2° Dans une large éprouvette à pied (*fig.* 10), j'introduis

Fig. 10.

(*) Pour représenter exactement la réaction il faudrait doubler cette équation.

du zinc laminé, coupé en petits morceaux, et j'y verse ensuite de l'acide chlorhydrique; une vive effervescence se manifeste immédiatement, et si, au bout de quelques instants, j'approche de l'orifice de l'éprouvette une bougie allumée le torrent d'hydrogène qui se dégage s'enflamme. Cet hydrogène provient de la décomposition de l'acide chlorhydrique par le zinc qui se convertit en chlorure.

$$\underset{\substack{\text{Acide}\\\text{chlorhydrique.}\\\text{(2 molécules.)}}}{2HCl} + \underset{\text{Zinc.}}{Zn} = \underset{\substack{\text{Chlorure}\\\text{de zinc.}}}{ZnCl^2} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

Préparation. — Pour obtenir de grandes quantités d'hydrogène, les chimistes mettent à profit une réaction analogue à la précédente. Ils décomposent par le zinc l'acide sulfurique étendu d'eau.

Dans un flacon à deux tubulures, rempli d'eau aux trois quarts, on introduit du zinc laminé et coupé en petits morceaux; on ajoute ensuite par un tube à entonnoir de l'acide sulfurique par petites quantités (*fig.* 11). La réaction commence aussitôt, et il se dégage de l'hydrogène. Lorsque l'air du flacon est entièrement chassé, on recueille le gaz dans des éprouvettes ou dans des flacons remplis d'eau.

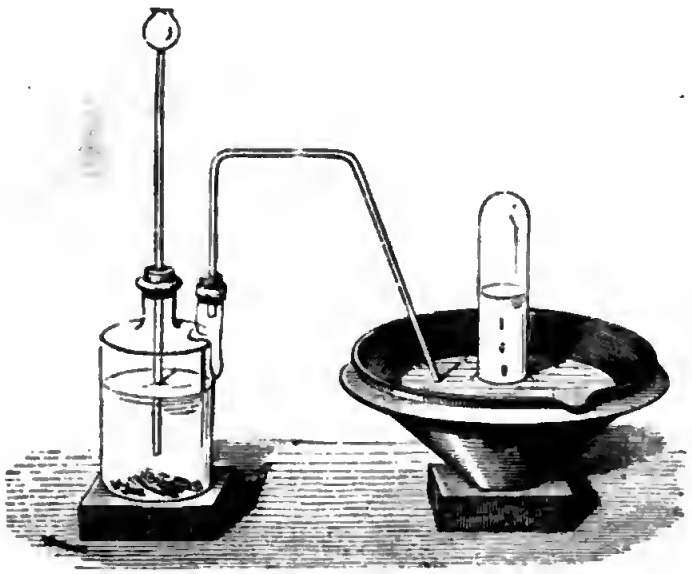


Fig. 11.

Dans cette expérience, on voit le zinc disparaître et se dissoudre dans le liquide, en donnant lieu à un dégagement de chaleur, et il arrive souvent, si le liquide est suffisamment concentré, qu'il se forme, par le refroidissement, des cristaux incolores, qui sont du sulfate de zinc ou vitriol blanc. Ce sel est

avec l'hydrogène l'unique produit de la réaction du zinc pur sur l'acide sulfurique très-étendu d'eau.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Zinc.}}{Zn} = \underset{\text{Sulfate de zinc.}}{ZnSO^4} + \underset{\text{Hydrogène.}}{H^2}$$

Propriétés physiques. — L'hydrogène est un gaz incolore ; il est sans odeur lorsqu'il est pur. C'est le plus léger de tous les corps. Sa densité est égale à 0,0693 ; cela veut dire que si un vol. d'air pèse 1, un vol. d'hydrogène, mesuré dans les mêmes conditions de température et de pression, ne pèse que 0,0693. L'hydrogène est donc 14,44 fois plus léger que l'air. Au lieu de rapporter les densités des gaz et des vapeurs à celle de l'air, il est bien préférable de les rapporter à celle de l'hydrogène prise pour unité (p. 29).

L'hydrogène traverse avec une grande facilité les membranes végétales ou animales, ou des plaques poreuses imperméables à l'eau. On ne peut le conserver dans un vase en verre qui présenterait une fente, même très-serrée ; il passerait à travers celle-ci bien plus facilement que l'air lui-même. On exprime cela en disant que l'hydrogène est un gaz très-diffusible. C'est aussi, d'après M. Magnus, le seul gaz qui soit doué d'une conductibilité appréciable pour la chaleur. Il se rapproche ainsi des métaux bons conducteurs de la chaleur. Tenant compte de ses caractères physiques et de l'ensemble de ses propriétés chimiques, M. Farada a pu affirmer le caractère métallique de l'hydrogène.

Propriétés chimiques. — L'hydrogène est un gaz combustible et le produit de sa combustion est l'eau.

Expériences. 1° Une bougie allumée que je fais pénétrer dans une éprouvette (*fig.* 14) remplie de gaz hydrogène l'enflamme au contact de l'air ; elle s'éteint lorsqu'elle arrive dans l'atmosphère du gaz.

L'hydrogène est donc inflammable et incapable d'entretenir par lui-même la combustion.

2° Dans le flacon *a*, on a introduit de l'eau, du zinc et de l'acide sulfurique (*fig.* 12). Le gaz hydrogène qui s'en dégage traverse le tube *bc*, qui est rempli de chlorure de calcium, et, après

Digitized by Google

s'être desséché au contact de cette substance très-avide d'eau, il s'échappe par la pointe effilée du tube *d*. En approchant une allumette de ce jet d'hydrogène, je le vois s'enflammer et brûler

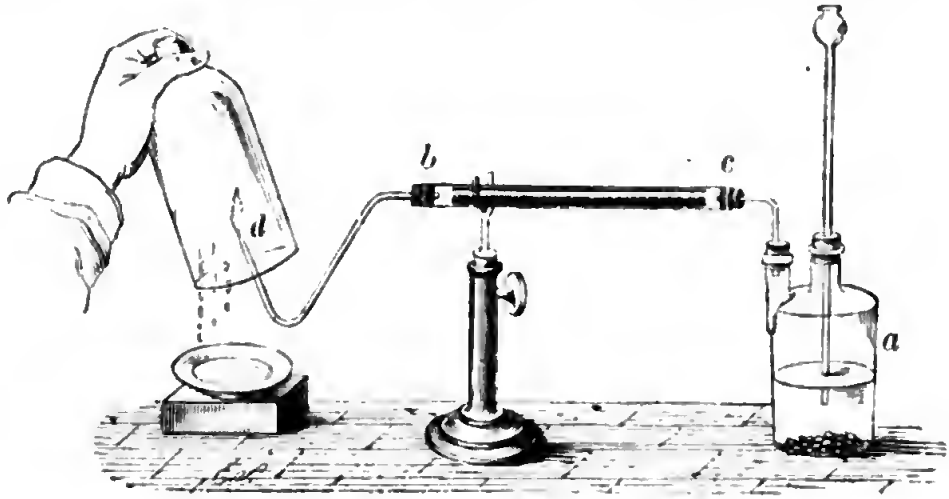


Fig. 12.

avec une flamme pâle. Je fais descendre une cloche bien sèche jusqu'au-dessous de l'orifice du tube, et je vois les parois de la cloche qui entourent le jet de gaz enflammé se couvrir d'une sorte de rosée, dont les gouttelettes vont se réunir bientôt et ruisseler vers le bord. C'est de l'eau, et elle s'est formée par la combustion de l'hydrogène, c'est-à-dire par sa combinaison avec l'oxygène de l'air.

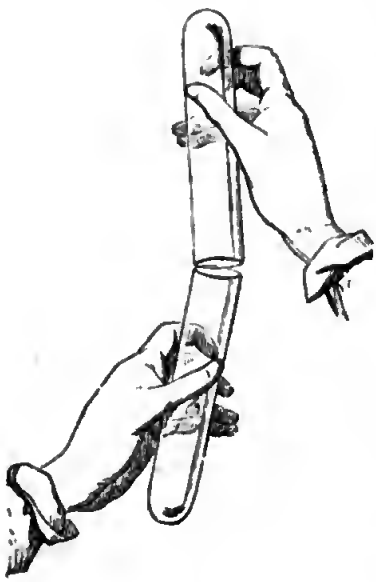


Fig. 13.

3° Pour allumer le jet de gaz hydrogène, il suffit d'en approcher une mèche d'amiante, dont l'extrémité a été trempée dans du noir de platine, qui est du platine très-divisé. On voit d'abord ce corps rougir, puis mettre le feu au gaz.

4° Une éprouvette remplie de gaz hydrogène peut être tenue verticalement sans que le gaz s'échappe rapidement par l'ouverture inférieure. Si je l'incline, il débordera et s'élèvera dans l'air en raison de sa

légèreté. Je puis le recevoir dans une seconde éprouvette tenue verticalement au-dessus de la première, que j'incline de plus en plus (*fig.* 13). Les deux éprouvettes étant renversées l'une sur l'autre, bord à bord, je constate le passage du gaz dans l'éprouvette supérieure en approchant de celle-ci une bougie allumée (*fig.* 14) : la combustion du gaz hydrogène s'effectue avec bruit, c'est-à-dire avec une faible explosion.

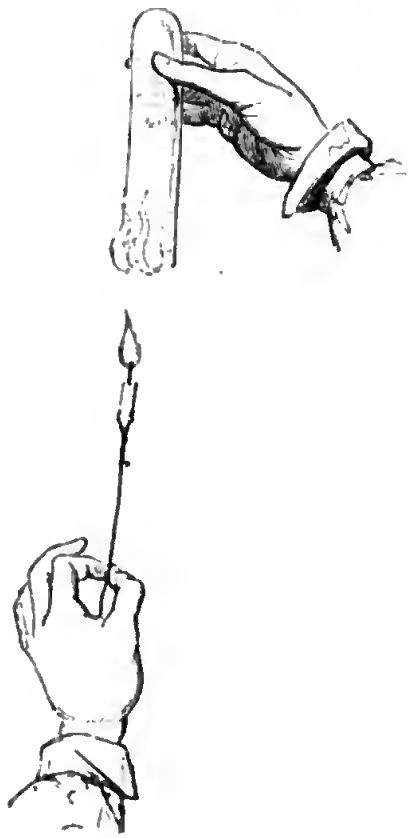


Fig. 14.

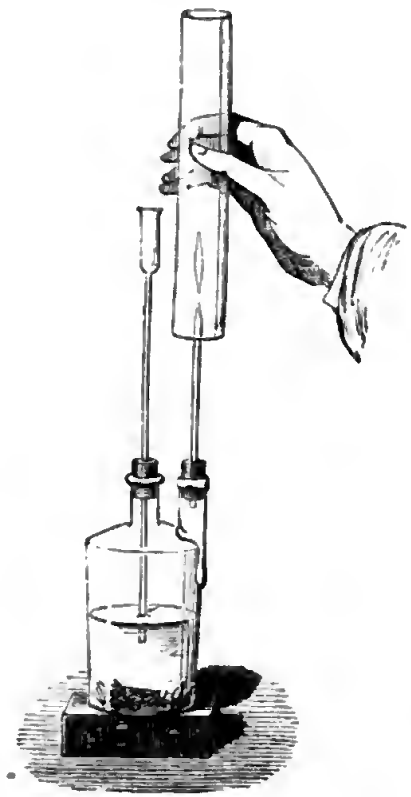


Fig. 15.

5° Elle s'effectue, en rendant un son harmonieux, lorsque ces bruits se succèdent rapidement et à des intervalles réguliers, condition que l'on réalise en faisant brûler le jet d'hydrogène dans un large tube (*fig.* 15). L'expérience représentée par la figure porte le nom d'*harmonica chimique*.

OXYGÈNE

Densité rapportée à l'air	1,1056
Poids atomique (poids de 1 volume)	16
Poids de la molécule OO (poids de 2 volumes)	32

Découvert par Priestley en 1774.

Expérience. Dans le tube *a* (*fig.* 16) se trouve une solution concentrée de cette poudre blanche, désinfectante, qui est connue sous le nom de chlorure de chaux ; j'y introduis une petite quantité de peroxyde de cobalt, combinaison d'oxygène et

Fig. 16.

du métal cobalt, puis je chauffe légèrement. Une vive effervescence se déclare aussitôt, et, si je plonge dans la partie supérieure du tube une allumette que je viens de souffler, mais qui présente encore un point rouge, je constate qu'elle se rallume immédiatement et qu'elle brûle avec un vif éclat. Cet effet est

dû à un gaz qui s'est dégagé et qui, selon l'expression de Lavoisier, est éminemment propre à entretenir la combustion.

C'est le gaz auquel ce grand maître a donné le nom d'oxygène. Il se dégage par une réaction très-simple. Sous l'influence du peroxyde de cobalt, l'hypochlorite de calcium qui est contenu dans le chlorure de chaux se convertit en chlorure de calcium et en oxygène.

$$\underset{\text{Hypochlorite de calcium.}}{CaCl^2O^2\,(*)} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2}$$

Préparation. — Pour préparer de grandes quantités d'oxygène, on peut employer un procédé analogue au précédent. On chauffe du chlorate de potassium : il se convertit en chlorure et laisse dégager tout son oxygène. Pour faciliter cette décomposition, on peut ajouter au chlorate une petite quantité de peroxyde de manganèse ou d'oxyde de cuivre, dont le rôle, analogue à celui du peroxyde de cobalt dans l'expérience précédente, n'est pas encore complétement éclairci. La décomposition du chlorate est complète si la température est assez élevée ; elle est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Chlorate de potassium.}}{KClO^3} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^3}$$

On place le chlorate dans une cornue de verre, de manière à la remplir jusqu'au tiers environ ; au bec de la cornue on ajoute un tube abducteur qui plonge sous la cuve à eau ou sous la cuve à mercure (*fig.* 17). On chauffe ensuite la cornue à l'aide d'un fourneau ou d'une lampe à gaz. Le chlorate fond et abandonne bientôt de l'oxygène, qui se dégage avec effervescence. A la fin de l'opération, on active le feu pour décomposer en chlorure de potassium et en oxygène une certaine quantité de perchlorate formé par la fixation d'une portion de l'oxygène sur du chlorate.

Pour remplir d'oxygène les gazomètres qui sont en usage dans

(*) $Cl^2O.CaO$.

les laboratoires, on chauffe dans des cornues de grès vernissé un mélange de chlorate de potassium et d'oxyde de cuivre.

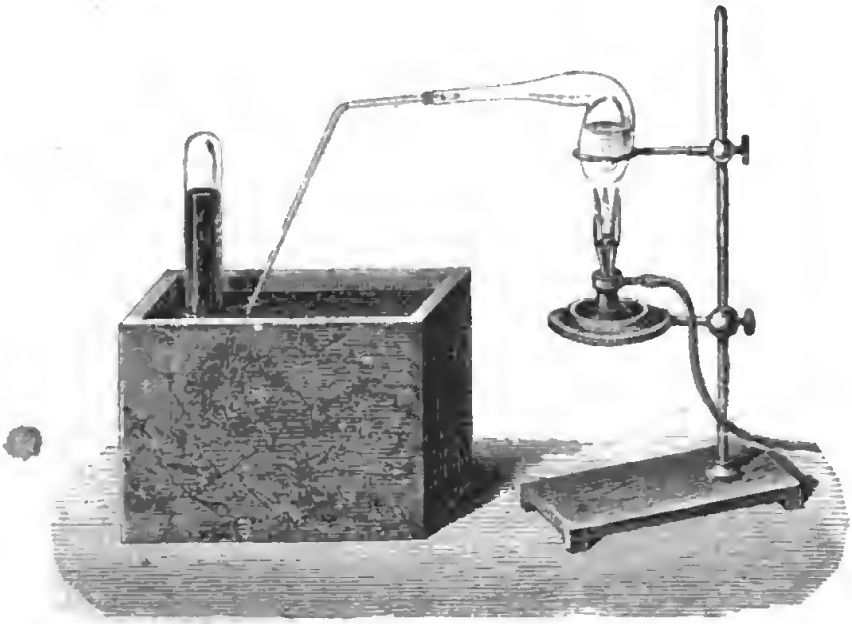


Fig. 17.

On peut aussi chauffer à une forte chaleur rouge du peroxyde de manganèse ; il perd par la chaleur le tiers de l'oxygène qu'il renferme et se convertit en oxyde rouge de manganèse.

$$\underset{\text{Dioxyde de manganèse.}}{3MnO^2} = \underset{\text{Oxyde rouge de manganèse.}}{Mn^3O^4} + \underset{\text{Oxygène.}}{O^2}$$

Propriétés physiques. — L'oxygène est un gaz incolore sans odeur et sans saveur ; il est un peu plus lourd que l'air. Si un volume d'hydrogène pèse 1, le même volume d'oxygène, mesuré dans les mêmes conditions de température et de pression, pèse 16. C'est ce qu'on exprime en disant que la densité de l'oxygène, rapportée à celle de l'hydrogène, est égale à 16. Un litre d'oxygène pèse $1^{gr},437$ à 0° et sous la pression normale.

On regarde l'oxygène comme un gaz permanent, car on n'a pu le liquéfier en le soumettant à une température de — 110°, sous une pression de 40 atmosphères.

L'oxygène est très-peu soluble dans l'eau. Un litre de ce liquide

en dissout $0^{lit},041$ ou 41^{cc} à 0°, $0^{lit},032$ ou 32^{cc} à 10°, $0^{lit},028$ ou 28^{cc} à 20°. Les fractions

0,041
0,032
0,028

représentent *les coefficients de solubilité* de l'oxygène dans l'eau aux températures de 0°, de 10°, de 20°.

Propriétés chimiques. — L'oxygène peut se combiner directement avec la plupart des corps simples, et cette combinaison s'accomplit souvent avec une telle énergie, qu'il en résulte un vif dégagement de chaleur lumineuse : elle donne lieu à un phénomène de combustion.

Expériences. Dans un ballon rempli d'oxygène (*fig.* 18), je plonge un cône de charbon dont la pointe est rougie au feu, et je vois aussitôt la combustion s'accomplir avec un éclat inaccoutumé. L'oxygène, en se combinant au charbon, forme un gaz incolore qui est l'acide carbonique.

Pareillement, le soufre, le phosphore brûlent vivement dans l'oxygène, en donnant lieu, le premier, à un gaz incolore et irritant, l'acide sulfureux ; le second, à des fumées épaisses qui se condensent en flocons blancs d'acide phosphorique anhydre.

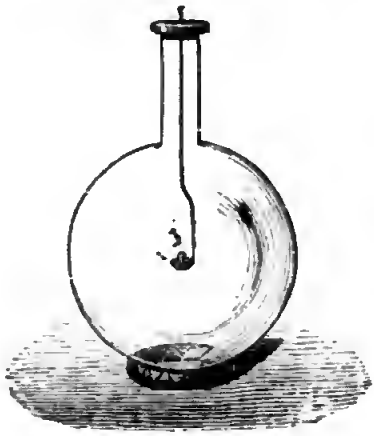


Fig. 18.

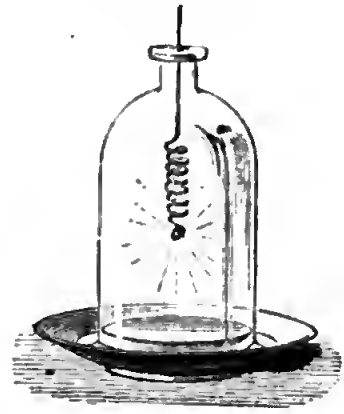


Fig. 19.

Au bout d'un ressort de montre allongé en spirale se trouve fixé un morceau d'amadou que j'allume ; je plonge ensuite rapidement la spirale dans une cloche remplie d'oxygène et reposant sur une assiette couverte d'eau (*fig.* 19). L'amadou brûle éner-

giquement et porte au rouge le bout de la spirale ; alors commence la combustion du fer lui-même, brillant phénomène qui est accompagné d'un dégagement de chaleur si intense que l'oxyde de fer formé fond, tombe en gouttes incandescentes qui s'implantent dans l'épaisseur de l'assiette, même à travers une mince couche d'eau.

On effectue de même la combustion du métal magnésium ; elle s'accomplit avec un éclat éblouissant et donne lieu à la formation d'une poudre blanche qui est la magnésie ou oxyde de magnésium.

Les expériences précédentes offrent des exemples de *combustions vives*. On y voit des corps solides, tels que le charbon, le fer, le magnésium, devenir incandescents : c'est le phénomène du feu. On y voit aussi des vapeurs, comme celles du phosphore ou du soufre, devenir lumineuses par le fait de leur combinaison avec l'oxygène : c'est le phénomène de la flamme.

Mais le feu et la flamme n'éclatent pas nécessairement lorsqu'un corps se combine avec l'oxygène. Il est vrai que ces combinaisons sont toujours accompagnées d'une production de chaleur ; mais souvent cette chaleur n'est point lumineuse, quelquefois même elle est insensible à nos organes.

Ainsi le fer, dont la combinaison avec l'oxygène donne lieu à un brillant phénomène de combustion, peut s'unir avec ce gaz à la température ordinaire sous l'influence de l'humidité. Il se forme ainsi un oxyde de fer hydraté, qui constitue la rouille.

Mais cette oxydation du fer, qui s'accomplit lentement, donne lieu à un faible dégagement de chaleur, et cette chaleur se dissipe immédiatement. De tels phénomènes d'oxydation sont désignés sous le nom de *combustions lentes*.

Le terme combustion serait donc synonyme d'oxydation si nous ne savions, d'un autre côté, que toutes les combinaisons chimiques donnent lieu à une production de chaleur. Que l'on projette du cuivre dans du soufre en ébullition, il se produira une vive incandescence due à la combinaison des deux corps. De même l'antimoine et l'arsenic projetés, en poudre fine, dans une atmosphère de chlore s'unissent à ce dernier, en donnant lieu à

une brillante combustion. On voit que, dans ces cas, la production de chaleur lumineuse est l'effet et le témoin d'une combinaison énergique, mais non pas d'une oxydation.

L'oxygène est un des éléments de l'air ; c'est lui qui est la cause et l'agent de toutes les combustions, de toutes les oxydations qui s'accomplissent au sein de l'atmosphère. Dans ces phénomènes, c'est lui qui se fixe sur le corps qui brûle, de telle sorte que le produit de la combustion renferme toute la matière pondérable du corps combustible et toute la matière pondérable de l'oxygène (p. 6). Ceci est une des vérités fondamentales de la chimie, et, pour la découvrir, il n'a fallu rien moins que les travaux d'un siècle et demi. La gloire de cette découverte appartient à Lavoisier.

Ses travaux sur la combustion lui ont révélé la vraie nature du phénomène de la respiration. La respiration des animaux est une combustion lente, source de la chaleur animale. Elle donne naissance à de l'acide carbonique, à de l'eau, produits de l'oxydation complète que subissent dans l'économie les matières organiques devenues impropres à la vie, et qui renferment toutes du charbon et de l'hydrogène.

La production de l'acide carbonique par le fait de la respiration est facile à constater. Que l'on dirige, à l'aide d'un tube introduit dans la bouche, l'air expiré dans de l'eau de chaux, on verra bientôt celle-ci se troubler par suite de la formation du carbonate de chaux insoluble (p. 67).

AIR ATMOSPHÉRIQUE

L'air est un mélange d'oxygène et d'azote. Il renferme, en outre, quelques traces d'acide carbonique et des quantités variables de vapeur d'eau.

Sa composition a été établie par Lavoisier dans une expérience demeurée célèbre.

Ayant chauffé du mercure pendant plusieurs jours dans une atmosphère limitée d'air, à une température voisine du point

d'ébullition, il a vu se former une poussière rouge, combinaison d'oxygène et de mercure. L'expérience terminée, il a constaté que le volume d'air avait diminué d'un sixième environ. Après avoir recueilli avec soin l'oxyde formé, il l'a introduit dans une petite cornue et l'a chauffé au rouge. Il a recueilli ainsi un gaz « éminemment propre à entretenir la combustion et la respiration, » et dont le volume était égal sensiblement à celui du gaz disparu. Ce nouveau gaz, il l'a nommé oxygène. Il l'a mêlé au résidu impropre à la combustion et irrespirable, et a reconstitué ainsi l'air atmosphérique. La composition de ce dernier se trouvait donc établie et par l'analyse et par la synthèse. Et combien cette expérience était plus démonstrative que celle entreprise par Scheele à la même époque. Le grand chimiste suédois s'était contenté d'absorber l'oxygène de l'air par des sulfures alcalins. L'azote était resté comme résidu; mais l'oxygène fixé sur le sulfure ne pouvait plus en être séparé.

Au reste, ni l'une ni l'autre méthode ne pouvait donner les proportions exactes suivant lesquelles l'oxygène est mêlé à l'azote dans l'air. Ces proportions ont été déduites des expériences suivantes :

Fig. 20.

Expériences. 1° Dans une petite cloche courbe remplie de mercure et placée sur la cuve, je fais passer 100 volumes d'air (*fig.* 20). J'y introduis ensuite un petit morceau de phosphore que

je chauffe à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Il s'enflamme et consomme, en brûlant, tout l'oxygène des 100 volumes d'air. L'opération est terminée lorsque la lueur produite par la combustion de la vapeur de phosphore s'est propagée jusqu'au sommet de la colonne de mercure. En mesurant le résidu gazeux, je le trouve réduit à 79 volumes environ. C'est de l'azote.

2° L'absorption de l'oxygène par le phosphore peut s'effectuer à froid, si l'on introduit un long bâton de cette substance dans un volume déterminé d'air, renfermé dans une petite éprouvette graduée. L'expérience dure quelques heures et donne le même résultat que la précédente.

3° Je mesure, sur la cuve à mercure, dans un tube gradué, 100 volumes d'air. J'y fais passer d'abord une solution concentrée de potasse, puis de l'acide pyrogallique, substance blanche, cristalline, employée en photographie; puis j'agite vivement le tout en bouchant l'extrémité du tube avec le pouce.

La solution alcaline noircit immédiatement par suite de la destruction de l'acide pyrogallique. Tout l'oxygène est rapidement absorbé, et lorsque je débouche le tube, sous le mercure, je constate une absorption : les 100 volumes d'air se trouvent réduits à 79 volumes environ.

4° Mais voici une expérience qui est susceptible d'une plus grande exactitude :

Le tube E (*fig.* 21) est un eudiomètre de Bunsen; il est long de 60 centimètres, sur une largeur de 2 centimètres. Deux fils de platine traversent la partie supérieure et sont scellés hermétiquement dans l'épaisseur du tube. Ils se terminent extérieurement par un œillet et se recourbent à l'intérieur, s'appliquant sur le verre, et longeant la voûte de manière à laisser entre leurs extrémités un intervalle de 1 centimètre. Le tube porte une division en millimètres, et l'on connaît la capacité de chaque division. Il

Fig. 21.

est rempli de mercure et renversé sur une petite cuve. J'y introduis 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène. Mettant un des œillets de platine en communication avec une source électrique et l'autre avec le sol, je fais passer dans le mélange

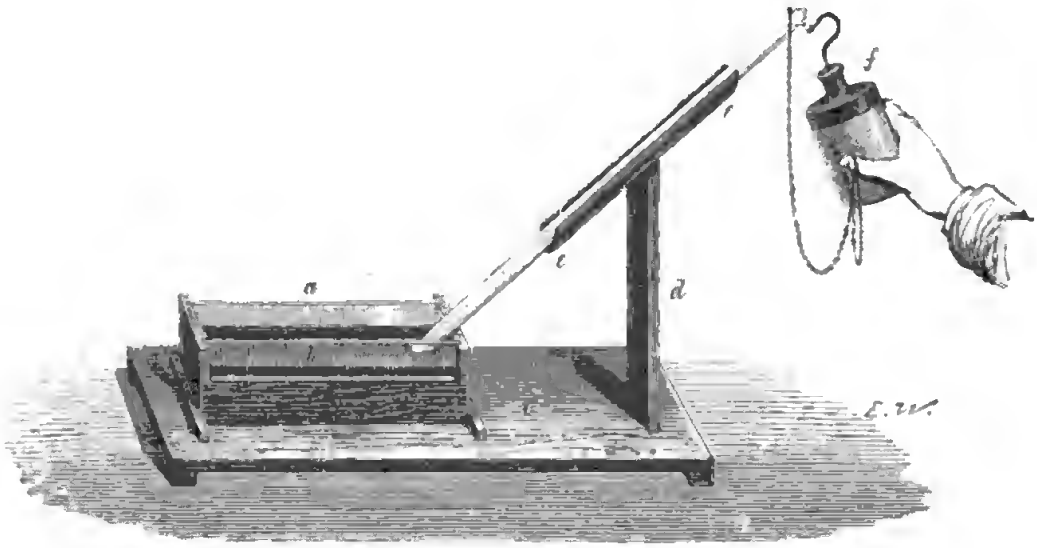


Fig. 22.

une étincelle (*fig.* 22). Une lueur y éclate : tout l'oxygène des 100 volumes d'air s'est combiné avec de l'hydrogène pour former de l'eau. Il en résulte un vide qui est remplacé par du mercure, et au lieu de 200 volumes de gaz introduits dans l'eudiomètre, je n'y trouve plus, toutes corrections faites, que 137,21 volumes d'un mélange d'azote et d'hydrogène.

62,79 volumes ont donc disparu pour former de l'eau. Cette eau renferme tout l'oxygène contenu dans les 100 volumes d'air; et comme chaque volume de cet oxygène a dû brûler 2 volumes d'hydrogène, il en résulte que les 62,79 volumes disparus renfermaient 20,93 volumes d'oxygène pour 41,86 volumes d'hydrogène.

Les 100 volumes d'air introduits dans l'eudiomètre renfermaient donc

20,93 vol. d'oxygène.
79,07 d'azote.

Telle est la composition de l'air en volumes. Comme l'azote

est plus léger que l'oxygène, il en résulte que ces rapports volumétriques n'expriment pas la composition pondérale de l'air. Celle-ci a été déterminée avec beaucoup d'exactitude par MM. Dumas et Boussingault, à l'aide de la méthode suivante :

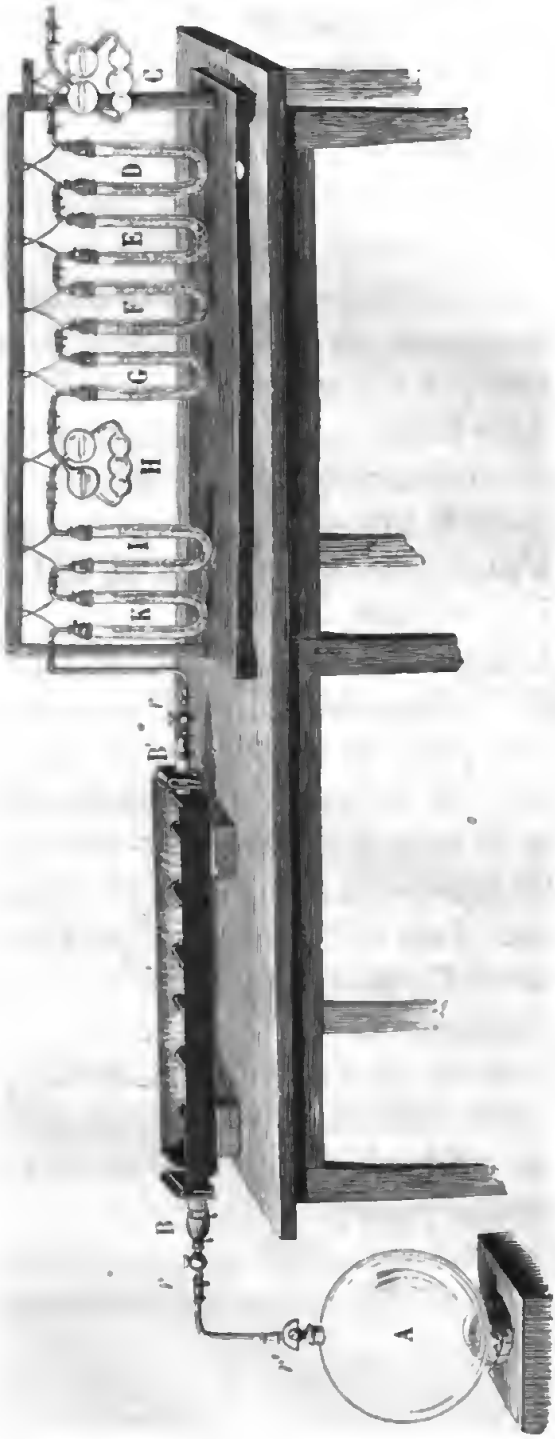


Fig. 25.

Un ballon A d'une capacité de 15 à 20 livres, muni d'une armature en cuivre traversée par un robinet r'' et pouvant se visser sur la machine pneumatique, est mis en communication avec un tube de verre peu fusible BB', muni de deux robinets r et r' et rempli de cuivre métallique. Le ballon et le tube sont vides d'air et leur poids a été déterminé avec soin.

Le tube rempli de cuivre est placé sur une grille à combustion. Par son extrémité B', il est mis en communication avec les tubes K, I, H, G, F, E, D, C. Le tube à boules C renferme une solution de potasse caustique; les tubes D et E sont remplis de pierre ponce imprégnée de potasse caustique, et les suivants F, G de fragments de potasse ; le tube à boules H renferme de l'acide

sulfurique et les derniers tubes I, K sont remplis de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique. La potasse sert à purger l'air de la petite quantité d'acide carbonique qu'il renferme ; l'acide sulfurique le prive de son humidité.

Les choses étant ainsi disposées, on chauffe au rouge le tube rempli de cuivre, les robinets étant ouverts, puis on ouvre le robinet du ballon. Aussitôt l'air s'y précipite, mais il ne peut y arriver qu'après avoir traversé la série de tubes où il laisse l'acide carbonique et la vapeur d'eau, et le tube rempli de cuivre incandescent où il se dépouille de son oxygène. C'est donc de l'azote pur qui entre dans le ballon. L'expérience est terminée lorsque la tension du gaz contenu dans celui-ci fait équilibre à la pression atmosphérique. On ferme alors le robinet r''. On laisse refroidir le tube et on le pèse, ainsi que le ballon rempli d'azote.

L'augmentation de poids du ballon donne le poids de l'azote qui y est entré.

L'augmentation du poids du tube (qui avait été pesé vide d'air), indique le poids de l'oxygène qui s'est fixé sur le cuivre, plus le poids de l'azote restant dans le tube à la fin de l'expérience. On détermine le poids de cet azote en faisant le vide dans le tube et en le pesant une troisième fois. La différence entre la seconde et la troisième pesée indique le poids de l'azote restant dans le tube à la fin de l'expérience. Ce poids ajouté à celui de l'azote contenu dans le ballon, constitue le poids total de l'azote de l'air analysé.

Le poids de l'oxygène est donné par la différence du poids du tube vide d'air et rempli de cuivre oxydé (troisième pesée) et du poids du tube vide d'air et rempli de cuivre métallique (première pesée).

En employant cette méthode, MM. Dumas et Boussingault ont trouvé que 100 parties d'air renferment, en poids :

Oxygène.	23,13
Azote.	76,87
	100,00

Ces deux gaz sont simplement mélangés dans l'air : ils ne s'y

trouvent pas à l'état de combinaison; et les proportions de ce mélange sont les mêmes partout, sauf de légères variations. Au sommet des plus hautes montagnes, au centre des continents, au-dessus de l'immense étendue des mers, l'air se montre, à peu de chose près, également riche en oxygène. En discutant un grand nombre d'analyses, M. Regnault a établi que la proportion d'oxygène ne varie généralement que de 20,9 à 21,0; seul, l'air recueilli en pleine mer, près de la surface de l'eau, a présenté une quantité d'oxygène un peu moindre (20,6), circonstance qu'on peut attribuer à l'action dissolvante de l'eau.

L'azote et l'oxygène constituent les éléments les plus abondants de l'air; parmi les substances qu'il renferme en proportion minime, il faut noter principalement l'acide carbonique et la vapeur d'eau.

Acide carbonique et vapeur d'eau de l'air. — Qu'on verse de l'eau de chaux dans un vase plat et qu'on l'abandonne à l'air. Au bout de quelques heures, sa surface sera recouverte d'une pellicule blanche formé par de petits cristaux de carbonate de chaux.

Cette expérience démontre la présence de l'acide carbonique de l'air. Quant à la vapeur d'eau, on peut la condenser en exposant à l'air un vase de verre dans lequel on introduit un mélange de glace et de sel marin. Les parois extérieures du vase se revêtiront bientôt d'une couche blanche de givre, résultant de la solidification de l'eau qui s'est précipitée sur la surface refroidie du verre.

Veut-on doser la proportion exacte d'acide carbonique et de vapeur d'eau contenue dans l'air, on peut aspirer celui-ci dans une série de tubes remplis de ponce sulfurique et de potasse caustique. L'aspiration se fait au moyen d'un flacon ou d'un vase en fer-blanc V (*fig.* 24) rempli d'eau. En laissant s'écouler l'eau, on force l'air à traverser les tubes F, E, remplis de ponce sulfurique; puis les tubes D, C remplis de ponce imprégnée de potasse caustique, enfin le tube B, qui renferme de la ponce sulfurique. Ces tubes augmentent de poids en condensant la vapeur d'eau d'une part, l'acide carbonique de l'autre.

La différence de poids des tubes F, E, avant l'expérience, donne la proportion d'eau condensée; la différence de poids des tubes D, C, B donne la proportion d'acide carbonique. Quant au volume d'air, il est égal à celui de l'eau écoulée.

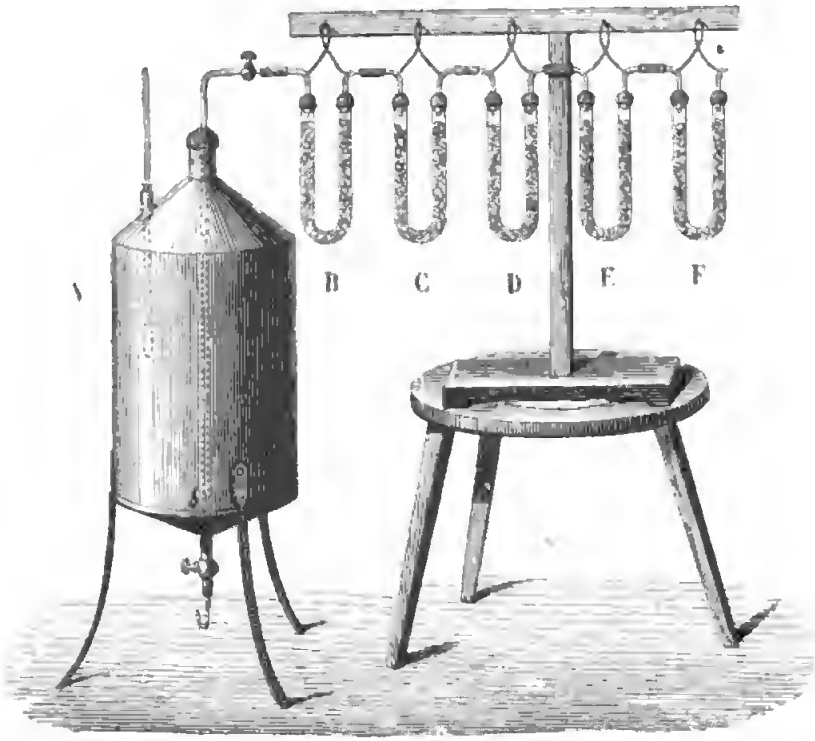


Fig. 21.

La quantité d'acide carbonique contenue dans l'air varie, d'après les expériences de Théodore de Saussure, de 4 à 6 dix-millièmes. Elle augmente dans les lieux habités. Elle est plus forte la nuit que le jour, circonstance qu'il faut attribuer à l'influence de la végétation. Elle diminue après la pluie. Elle est moindre au-dessus des grands lacs.

Quelles sont les sources de cet acide carbonique? Dans certaines régions, les fissures de la terre en laissent échapper des torrents; les volcans en vomissent des quantités immenses; certaines eaux en sont sursaturées et le laissent dégager en abondance, lorsqu'elles viennent sourdre à la surface de la terre. Mais la plus grande partie est le produit des phénomènes de combustion qui s'accomplissent à la surface du sol. Et parmi

ces phénomènes, il faut compter la respiration, qui est une combustion lente.

Expérience. A l'aide d'un tube de verre *a* (*fig.* 25), je souffle de l'air provenant d'une expiration à travers de l'eau de chaux; on voit celle-ci se troubler, par suite de la formation du carbonate de chaux. L'acide carbonique ainsi fixé sur la chaux provient de la respiration, et c'est là une source abondante de ce gaz.

Fig. 25.

L'acide carbonique s'accumule-t-il indéfiniment dans l'atmosphère? Non. Rejeté par les animaux, il sert à la respiration des plantes. Les parties vertes des végétaux possèdent, en effet, la propriété de décomposer le gaz carbonique, sous l'influence de la radiation solaire. Le carbone est fixé et sert à l'élaboration de la matière organique. L'oxygène est rejeté, sinon en totalité, du moins en partie. Cette vérité importante est une des plus belles conquêtes de la science au siècle dernier. On la doit aux efforts successifs de Priestley, de Bonnet, d'Ingenhouz, de Sennebier, de Théodore de Saussure.

Indépendamment de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, l'air renferme d'autres matières qui y sont mélangées ou suspendues en très-petite quantité. Parmi ces matériaux, nous signalerons :

1° Des traces d'ammoniaque, ou plutôt de carbonate d'ammoniaque. Elles sont condensées par l'eau de pluie, et jouent un rôle important dans la végétation.

2° Une trace d'un hydrogène carboné (Boussingault).

3° Une petite quantité d'acide azotique sous forme d'azotate

d'ammoniaque. On suppose que l'acide azotique se forme dans l'air par l'union directe de l'azote avec l'oxygène, sous l'influence de l'électricité atmosphérique. M. Schœnbein admet que l'air renferme des traces d'azotite d'ammoniaque

$$(AzH^4)AzO^2.$$

4° Un corps qui possède la propriété de bleuir le papier imprégné d'amidon et d'iodure de potassium. Quelques chimistes admettent que ce corps est l'ozone. L'air en renfermerait des traces dans certaines conditions, et il en serait exempt dans d'autres.

5° Des corpuscules solides qui y sont suspendus et entraînés au loin par les vents. Dans un air parfaitement calme, ces corpuscules se déposent, formant une poussière dont la composition est très-variable. Elle renferme des germes de divers végétaux et animaux microscopiques (Pasteur).

EAU

H^2O

Densité de vapeur rapportée à l'air.	0,625
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène (*) (poids de 1 volume). .	9
Poids de la molécule (**) (poids de 2 volumes . . . . . =	18

Composition fixée par Lavoisier en 1783.

L'eau résulte de la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène.

Cette combinaison a lieu dans le rapport exact de 2 volumes du premier gaz à 1 volume du second. Les expériences suivantes démontrent qu'il en est ainsi.

1° *Analyse de l'eau par la pile.* On place de l'eau, légèrement acidulée, dans le vase C, dans lequel s'élèvent deux fils de

(*) Le poids de la molécule ou le poids moléculaire exprime le poids de 2 volumes de vapeur, si l'on représente par 1 le poids d'un volume d'hydrogène (page 32).

(**) La densité de la vapeur d'eau rapportée à celle de l'hydrogène est égale à 9, cela veut dire que si l'on représente par 1 le poids de 1 volume d'hydrogène, le poids d'un volume de vapeur d'eau est exprimé par 9; en d'autres termes, que la vapeur d'eau est 9 fois plus dense que l'hydrogène dans les mêmes conditions de température et de pression.

Digitized by Google

platine. Ces fils, scellés hermétiquement dans l'épaisseur des parois du vase, se terminent au dehors par des bouts libres. On met ceux-ci en communication avec les pôles d'une pile voltaïque. Le courant passant alors au travers du liquide acidulé décompose l'eau (*), et des bulles se forment et s'élèvent rapidement autour des deux fils de platine, qui sont les pôles. Si l'on renverse sur ces deux fils des éprouvettes remplies d'eau, le gaz s'y rassemble, et l'on verra bientôt que le volume du gaz dégagé autour du pôle négatif est sensiblement double de celui qui est dégagé autour du pôle positif. — Le premier gaz est de l'hydrogène, le second de l'oxygène, et le rapport dans lequel ces gaz sont mis en liberté serait exactement celui de 2 à 1, si une petite quantité d'oxygène ne restait dissoute dans l'eau acidulée, ou dans certaines circonstances, ne se portait sur l'eau, autour du pôle positif, pour former une trace d'eau oxygénée (*voyez* plus loin).

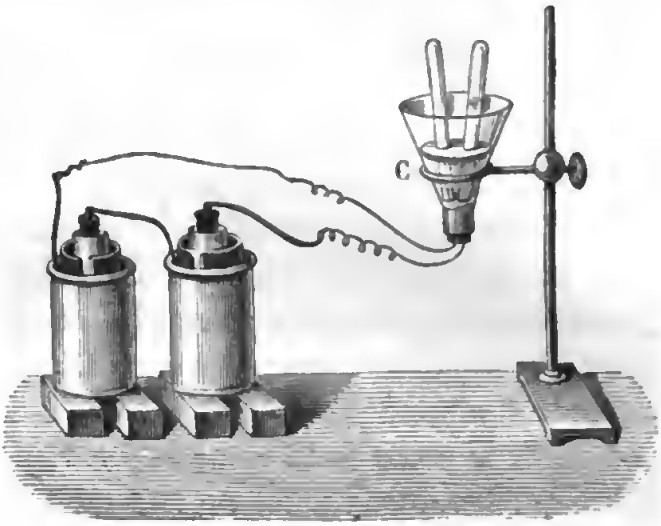


Fig. 26.

Cette expérience de la décomposition de l'eau par la pile, a été faite, pour la première fois, en 1801, par deux physiciens anglais, Nicholson et Carlisle.

2° *Synthèse eudiométrique.* La composition de l'eau peut être établie par *synthèse*, c'est-à-dire par la combinaison des

(*) C'est l'acide sulfurique hydraté qui est décomposé dans cette condition. H^2SO^4 se dédouble en H^2 qui devient libre au pôle négatif et en SO^4 qui se rend au pôle positif et s'y dédouble en $SO^3 + O$. O se dégage et SO^3 s'hydrate de nouveau pour former de l'acide sulfurique : $SO^3 + H^2O = H^2SO^4$. En définitive l'action électrolytique se borne donc à l'eau d'hydratation de l'acide sulfurique qui est seule décomposée.

deux éléments, hydrogène et oxygène. L'expérience, qui se fait dans un eudiomètre, a déjà été décrite page 26. Elle démontre que les deux gaz se combinent dans le rapport exact de 2 volumes du premier et de 1 volume du second, et que ces 3 volumes de gaz se condensent en 2 volumes de vapeur d'eau.

Les expériences qui viennent d'être indiquées établissent la composition de l'eau en volumes. Sa composition en poids peut en être déduite, si l'on suppose connues les densités de l'hydrogène et de l'oxygène. En effet, ce qu'il y a de pondérable dans 2 volumes d'hydrogène s'ajoutant à ce qu'il y a de pondérable dans 1 volume d'oxygène, on voit qu'il suffit d'ajouter deux fois le poids de 1 volume d'hydrogène au poids de 1 volume d'oxygène pour avoir le poids de 2 volumes de vapeur d'eau. Cela revient à dire que le rapport pondéral suivant lequel l'hydrogène s'unit à l'oxygène pour former l'eau, est celui de la double densité de l'hydrogène (poids de 2 volumes de H) à la densité de l'oxygène (poids de 1 volume de O). Ce rapport est

$$\frac{2 \times 0{,}0693}{1{,}1056} = \frac{0{,}1396}{1{,}1056} = \frac{1}{8}.$$

Il peut être déduit d'une manière plus simple encore de la comparaison des densités de l'hydrogène et de l'oxygène, cette dernière étant rapportée à celle de l'hydrogène prise pour unité. Si 1 volume d'hydrogène pèse 1, 1 volume d'oxygène pèse 16 ; le poids de 2 volumes d'hydrogène sera donc 2; celui de 1 volume d'oxygène étant 16, on voit que les deux gaz s'unissent suivant le rapport pondéral de

$$\frac{2}{16} = \frac{1}{8}$$

18 grammes d'eau renferment donc 16 grammes d'oxygène et 2 grammes d'hydrogène. Cette composition que la comparaison des densités permet de fixer d'une manière approximative (en raison des difficultés que présente la pesée des gaz) a été établie de la manière la plus rigoureuse par M. Dumas, dans une expérience demeurée classique et que nous allons décrire.

3° *Synthèse de l'eau par la méthode des pesées.* — Pour déterminer la composition de l'eau par synthèse, il suffit de combiner avec un poids rigoureusement connu d'oxygène, une quantité indéterminée d'hydrogène, et de peser exactement toute l'eau formée. Retranchant du poids de cette eau celui de l'oxygène qu'elle renferme, on trouve, par différence, celui de l'hydrogène.

Pour combiner l'hydrogène avec l'oxygène, il convient de faire réagir le premier gaz sur un corps oxydé qui puisse céder facilement son oxygène au gaz combustible. L'oxyde noir de cuivre, CuO, d'abord indiqué par Gay-Lussac et employé à cet usage par Berzelius et Dulong, présente ces conditions. Indécomposable par la chaleur seule, il est réduit facilement par l'hydrogène lorsqu'on le chauffe dans une atmosphère de ce gaz. Pour le réduire M. Dumas a employé l'appareil représenté figure 27.

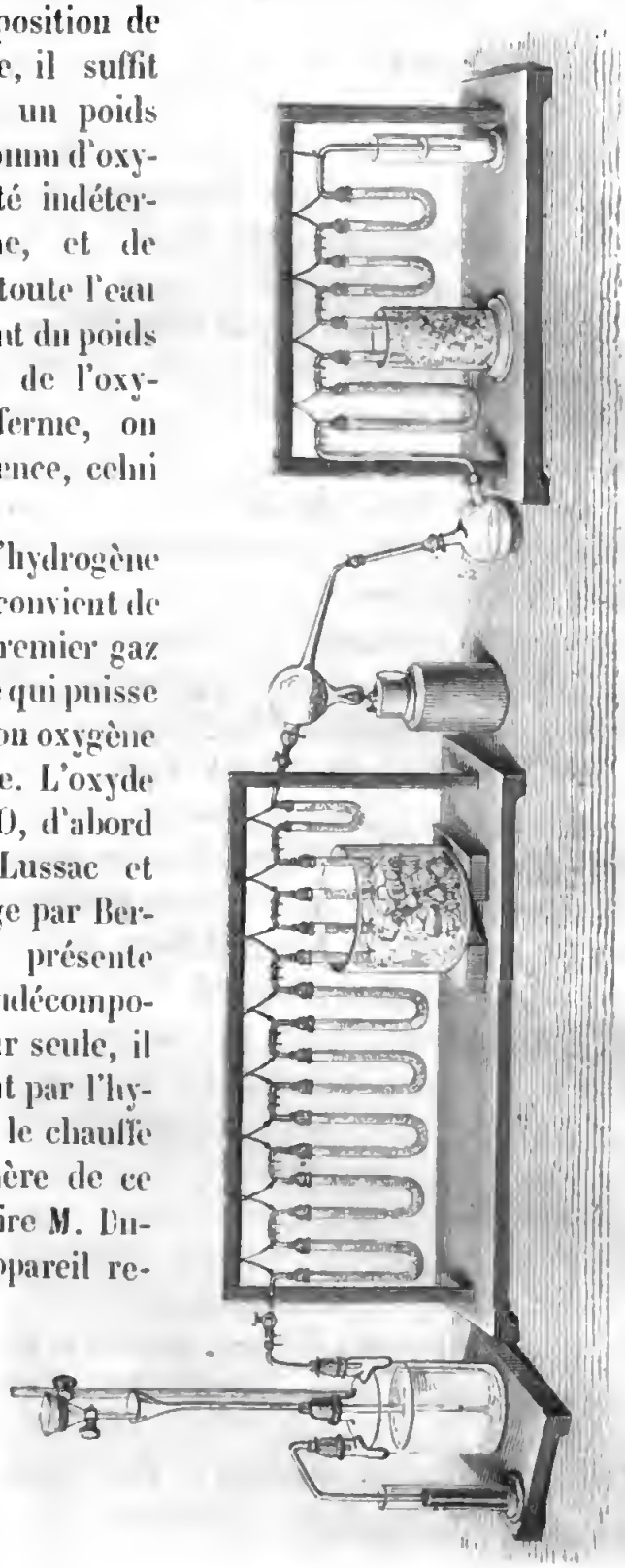


Fig. 27.

Il a dégagé du gaz hydrogène en faisant réagir l'acide sulfurique, étendu d'eau, sur

le zinc. Le gaz s'est purifié en traversant des tubes en U contenant, le premier des fragments de verre imprégnés d'acétate de plomb, le second des fragments de verre imprégnés de sulfate d'argent, le troisième de la pierre ponce imprégnée de potasse caustique. L'acétate de plomb décompose et retient l'hydrogène sulfuré. Le sulfate d'argent décompose et retient l'hydrogène arsénié, avec formation d'arséniure d'argent; enfin, la potasse fixe une trace d'hydrogène carboné.

L'hydrogène ainsi purifié, se dessèche en traversant d'autres tubes en U, renfermant, les premiers du chlorure de calcium, les autres de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique. On refroidit ces derniers en les entourant de glace. Le gaz traverse, enfin, un dernier tube, plus petit, qui renferme de l'acide phosphorique anhydre. Son poids ne doit pas varier pendant toute la durée de l'expérience. On le nomme *tube témoin*.

Ainsi purifié et desséché, l'hydrogène arrive dans un ballon en verre vert qui renferme de l'oxyde cuivrique pur. Au préalable, le poids de ce ballon avec l'oxyde qu'il renferme a été déterminé avec soin. On a pesé de même le ballon récipient, ainsi que les tubes en U qui terminent l'appareil.

Dès que tout l'air de l'appareil a été expulsé par l'hydrogène, on chauffe le ballon. La réduction de l'oxyde s'accomplit. Il se forme de l'eau qui va se condenser, en grande partie, à l'état liquide, dans le ballon récipient. Une partie de cette eau est entraînée, à l'état de vapeur, par l'excès de gaz hydrogène. Cette vapeur d'eau est retenue dans les tubes en U disposés à la suite du ballon récipient, et qui renferment du chlorure de calcium et de la ponce sulfurique. Lorsque la réduction est presque terminée, on laisse refroidir en continuant à faire passer le gaz hydrogène dans l'appareil; puis on déplace ce gaz par un courant d'air; enfin, on procède aux pesées.

Le poids du ballon a diminué de tout le poids de l'oxygène que l'oxyde de cuivre a cédé à l'hydrogène et qui se trouve maintenant contenu dans l'eau.

Le poids du ballon récipient et des appareils de condensation qui le suivent a augmenté de tout le poids de l'eau formée.

Retranchant de ce poids le poids de l'oxygène, on trouve celui de l'hydrogène.

A l'aide de cette méthode rigoureuse, M. Dumas a trouvé que 100 parties pondérales d'eau renferment :

Hydrogène.	11,11
Oxygène.	88,89
	100,000

Ce rapport est exactement celui de :

Hydrogène.	1
Oxygène.	8
	9

Propriétés physiques. — A l'état de pureté, l'eau est sans saveur et sans odeur. Elle est limpide et incolore. Elle se présente sous trois états dans la nature. Pendant les froids de l'hiver elle est solide. La glace, la neige, le givre, le grésil, la grêle, telles sont les différentes formes qu'elle affecte dans cet état. La température à laquelle la glace fond, est un des points de repère de l'échelle thermométrique. C'est à cette température que correspond le 0 de os thermomètres.

La neige est formée par des agglomérations de petits cristaux. Ce sont des prismes hexagonaux étoilés qui présentent souvent les formes représentées dans la figure 28.

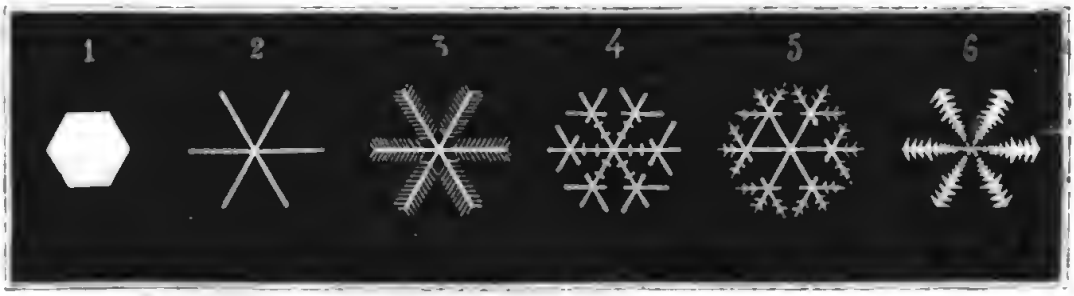


Fig. 28.

Au moment où elle se solidifie, l'eau se dilate et présente alors une densité inférieure à celle de l'eau liquide. La densité de la glace est égale à 0,93. De 0° à 4° l'eau se contracte, et son maxi-

mum de densité est situé à 4°. C'est cette densité qui est prise pour unité.

L'eau et la glace elle-même émettent continuellement des vapeurs invisibles qui se mêlent à l'air et s'y dissolvent, en quelque sorte. Cette vaporisation est d'autant plus active que la température s'élève davantage.

On dit que l'air est saturé de vapeur à une température donnée lorsqu'il refuse d'en dissoudre une plus grande quantité à cette température. Dès que, dans ces conditions, la température s'abaisse, une portion de la vapeur se condense en gouttelettes très-fines, qui restent suspendues dans l'air sous forme de brouillard ou de vapeur visible.

L'eau entre en ébullition lorsque sa vapeur a acquis une tension suffisante pour vaincre la pression atmosphérique. C'est à la température de l'ébullition de l'eau, sous la pression de $0^m,76$, que correspond le degré 100 de l'échelle thermométrique centigrade.

Propriétés chimiques. — L'eau se décompose partiellement

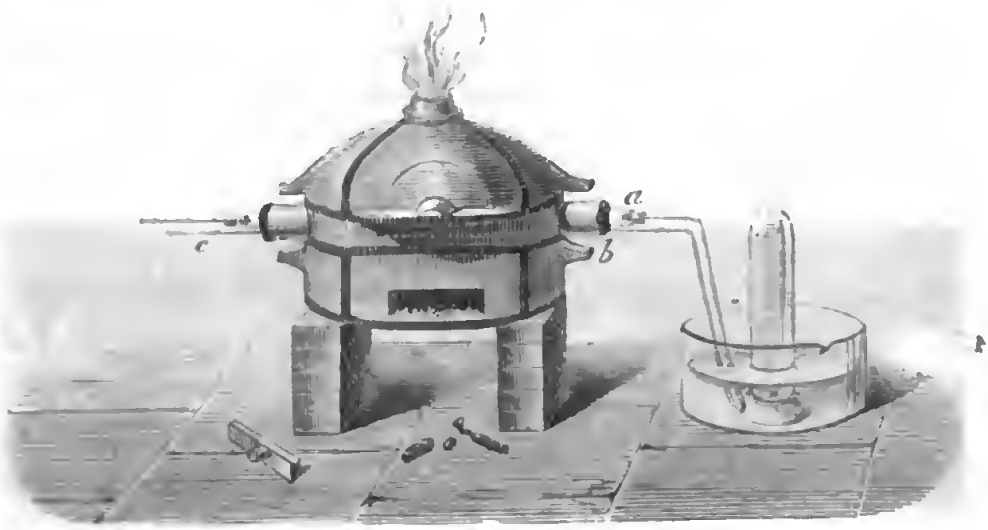


Fig. 29.

lorsqu'on la porte aux températures les plus élevées que nous puissions produire. En coulant du platine fondu dans un mortier

en fonte contenant de l'eau, M. Grove a observé un dégagement de bulles formées d'un mélange détonant d'hydrogène et d'oxygène. D'après M. H. Sainte-Claire Deville, la vapeur d'eau éprouve une décomposition partielle, qu'il nomme *dissociation*, lorsqu'on l'expose à une température comprise entre 1100 et 1200°. Pour recueillir le gaz hydrogène et oxygène provenant de la vapeur décomposée, il est nécessaire de les séparer l'un de l'autre avant qu'ils aient atteint une partie de l'appareil, où la température, moins élevée, leur permettrait de se combiner de nouveau. A cet effet, M. H. Deville dirige le courant de vapeur d'eau à travers un tube de terre poreux *a* entouré d'un tube de porcelaine imperméable *b* qu'il porte au rouge blanc dans un fourneau alimenté par des charbons très-denses. Dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, il dirige un courant de gaz carbonique par le tube *c*. La vapeur d'eau dissociée par la chaleur fournit de l'hydrogène et de l'oxygène; mais ces deux gaz se séparent l'un de l'autre : l'hydrogène, plus diffusible (p. 5), traverse en plus grande quantité que l'oxygène le tube de terre poreux. Quant à l'oxygène, il se dégage par le tube intérieur, où est appelée aussi une portion de l'acide carbonique. Les gaz qui se dégagent par les deux tubes étant recueillis dans une éprouvette remplie de potasse caustique, l'acide carbonique est absorbé et il reste du gaz tonnant.

Le courant de la pile décompose l'eau (p. 69).

Elle est décomposée de même par un grand nombre de corps simples, métalloïdes ou métaux, qui s'emparent de l'un ou de l'autre de ses éléments. Ainsi le chlore la décompose à la chaleur rouge; il se porte sur l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et met l'oxygène en liberté. Un certain nombre de métaux, au contraire, décomposent l'eau en mettant l'hydrogène en liberté.

Nous savons que le fer décompose l'eau à la température rouge, en s'emparant de l'oxygène, et en dégageant de l'hydrogène; que le potassium, le sodium produisent cet effet à la température ordinaire (p. 49).

Un grand nombre de corps composés s'emparent des éléments

de l'eau et sont décomposés par elle. Tels sont les chlorures de phosphore, d'antimoine. Dans ces réactions, que nous étudierons plus tard, l'hydrogène de l'eau décomposée se porte sur le chlore, l'oxygène sur l'autre corps.

Nous avons déjà fait connaître l'action que l'eau exerce sur les acides anhydres ou anhydrides et les oxydes (p. 42). Elle s'y combine pour former des acides hydratés et des hydrates métalliques.

Quelques-unes de ces réactions méritent d'être exposées de nouveau. Il convient surtout de bien préciser le rôle de l'eau qui y prend part.

Lorsque l'oxyde de potassium anhydre s'hydrate pour former de la potasse caustique, cette réaction s'accomplit en vertu d'une double décomposition qu'on peut exprimer par l'équation suivante :

$$(1)\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$$

Oxyde de potassium. — Eau. — Hydrate de potassium. — Hydrate de potassium.

On le voit, l'oxyde de potassium et l'eau se convertissent tous deux en hydrate de potassium ou potasse caustique par l'échange de 1 atome de potassium contre 1 atome d'hydrogène. L'hydrate de potassium dérive, en quelque sorte, de l'eau par la substitution de 1 atome de potassium à 1 atome d'hydrogène. Et l'on sait que cette substitution s'effectue directement lorsque le potassium décompose l'eau.

$$(2)\quad \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{K} = \left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{H}\ (*)$$

Le potassium convertit donc l'eau en hydrate de potassium en lui faisant perdre la moitié de son oxygène, et l'hydrate de potassium représente une sorte d'*eau potassée*. A son tour il peut perdre l'atome d'hydrogène qui lui reste : lorsqu'on le chauffe avec du

(*) Cette équation devrait être doublée.

potassium, cet hydrogène se dégage et il se forme de l'oxyde de potassium anhydre.

$$(3)\quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + K = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O + H$$

Hydrate de potassium. Potassium. Oxyde de potassium. Hydrogène.

Il résulte de ce qui précède que, partant de l'eau, nous pouvons former de l'hydrate de potassium (équation 2), de l'oxyde de potassium (équation 3), et que nous pouvons convertir celui-ci de nouveau en hydrate de potassium (équation 1). Les trois composés dont il s'agit sont unis par les liens les plus étroits. Ils renferment tous 1 atome d'oxygène uni à 2 atomes d'un autre corps, hydrogène et potassium, et ces liens de parenté et de composition sont exprimés de la manière la plus claire par les formules :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$$

Eau. Hydrate de potassium. Oxyde de potassium.

Lorsqu'on verse dans l'eau de l'anhydride hypochloreux Cl^2O, il s'y dissout à l'instant même et se convertit en acide hypochloreux. La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}\boxed{Cl}\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\boxed{H}\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O \quad .$$

Anhydride hypochloreux. Eau. Acide hypochloreux. Acide hypochloreux.

On le voit, l'anhydride hypochloreux et l'eau se convertissent l'un et l'autre en acide hypochloreux hydraté en échangeant, le premier, 1 atome de chlore contre 1 atome d'hydrogène ; le second, 1 atome d'hydrogène contre 1 atome de chlore. Cette réaction autorise donc à envisager l'acide hypochloreux comme une sorte d'*eau chlorurée*, c'est-à-dire comme de l'eau dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé par 1 atome de chlore.

Ainsi, par leur constitution atomique, la potasse et l'acide hypochloreux hydraté se rapprochent l'un et l'autre de l'eau. Mais quelle différence dans leurs propriétés, si on les compare soit entre eux, soit avec l'eau elle-même ! Comment, d'ailleurs, en se-

rait-il autrement pour des corps qui renferment des éléments si différents, le potassium et le chlore? De fait, la distance qui sépare la potasse de l'acide hypochloreux n'est pas plus grande que celle qui sépare le potassium du chlore. C'est ainsi que la diversité des éléments peut imprimer des différences de propriétés marquées à des corps qui possèdent d'ailleurs une constitution atomique semblable, qui appartiennent au *même type*, comme on dit.

L'eau est un de ces types. Sa constitution sert de modèle, en quelque sorte, à celle d'une foule de composés. Nous bornant, pour le moment, aux exemples que nous avons cités, nous dirons donc que l'eau, la potasse caustique, la potasse anhydre, l'acide hypochloreux et l'anhydride hypochloreux appartiennent au même type.

TYPE

$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$
Anhydride hypochloreux.	Acide hypochloreux.	Eau.	Hydrate de potassium.	Oxyde de potassium.

Les considérations qui précèdent ne donnent qu'une idée restreinte, mais suffisante pour le moment, du rôle de l'eau dans les phénomènes chimiques.

Ce rôle est d'une importance extrême, car dans un nombre immensé de réactions l'eau intervient soit en se décomposant, soit en se formant, soit en se combinant.

Mais il importe de signaler encore un autre mode d'action. L'eau dissout un grand nombre de corps et elle exerce cette action dissolvante sur des gaz, des liquides, des solides.

Eau comme dissolvant. — Un gaz qui se dissout dans l'eau change d'état, il devient liquide et en se liquéfiant il abandonne de la chaleur. Pareillement un corps solide se fait liquide en se dissolvant dans l'eau, mais pour devenir liquide il a besoin d'absorber de la chaleur. La dissolution d'un corps solide dans l'eau donne lieu, par conséquent, à un abaissement de température ou, pour employer une expression reçue, à une production de froid.

Mais il est à remarquer que ce phénomène physique de la dis-

solution d'un corps solide dans l'eau, c'est-à-dire de sa liquéfaction et de sa diffusion dans ce liquide, est quelquefois compliqué d'une action chimique.

Expérience. Je verse de l'eau sur du chlorure de calcium en poudre. Il s'y dissout sur-le-champ avec production de chaleur.

Cette chaleur, qui devient libre, témoigne d'une combinaison chimique : l'eau s'est combinée, en effet, avec le chlorure de calcium, et si l'on évapore convenablement la solution, elle laissera déposer de beaux prismes, transparents, qui constituent le chlorure de calcium hydraté. L'eau que renferment ces cristaux et qui est nécessaire à leur formation est ce qu'on nomme l'*eau de cristallisation*. Elle y est contenue en proportion définie; elle y est retenue par l'affinité. Voilà pourquoi la fixation de cette eau sur le chlorure de calcium anhydre donne lieu à un développement de chaleur.

Je prends maintenant ces cristaux de chlorure de calcium hydraté et je les fais fondre ou dissoudre dans l'eau. Ils disparaissent en donnant lieu à un abaissement de température. Le phénomène physique de la dissolution du corps solide dans l'eau s'est dégagé, dans ce cas, du phénomène chimique de sa combinaison avec ce liquide.

État naturel de l'eau. — L'eau ne se rencontre pas à l'état de pureté dans la nature. Soit qu'elle séjourne ou qu'elle coule à la surface de la terre, soit qu'elle y tombe sous forme de pluie, de brouillard, de rosée, soit qu'elle quitte de nouveau ses voies souterraines, dans tous ces états elle tient en dissolution divers matériaux.

Elle prend à l'atmosphère ses gaz et certains corps qu'elle y trouve suspendus ou en vapeur. Elle dissout à la surface ou dans le sein de la terre les substances solubles qu'elle y rencontre. C'est dire que la composition des eaux doit offrir de grandes variations, suivant leur origine, suivant les lieux où elles ont séjourné ou les terrains qu'elles ont traversés. En général, les *eaux météoriques*, c'est-à-dire celles qui résultent de la condensation des vapeurs aqueuses répandues dans l'atmosphère, sont plus pures que les *eaux telluriques*. Celles-ci présentent, dans

leurs qualités physiques et chimiques, dans leur composition, dans leur action sur l'économie animale, des différences telles, qu'il a paru nécessaire de les partager en plusieurs groupes. On distingue les *eaux douces* ou *potables*, des *eaux crues* ou *dures*. Les premières ne tiennent en dissolution que de petites quantités de matières étrangères et sont essentiellement propres aux usages économiques. Les secondes, trop fortement chargées de matières salines, et principalement de sels calcaires, ne sauraient convenir à ces usages.

Être fraîche, limpide, sans odeur, d'une saveur faible mais agréable et qui ne soit ni fade, ni salée, ni douceâtre, cuire les légumes en les ramollissant, dissoudre le savon, telles sont les qualités d'une bonne eau potable.

Les plus pures ne sont point nécessairement les meilleures. Ainsi l'eau distillée, l'eau de pluie, les eaux provenant de la fonte de la neige ou de la glace, quoique plus pures, sont moins salubres que les bonnes eaux de source ou de rivière.

Les bonnes eaux potables doivent être aérées, c'est-à-dire tenir en dissolution les gaz contenus dans l'atmosphère : l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique. Nous indiquerons plus tard la loi de dissolution de ces gaz dans l'eau. Pour le moment nous nous bornons à constater que l'ébullition les en chasse.

Un litre d'eau de Seine, recueillie au mois de janvier et soumise à l'ébullition, laisse dégager, d'après M. Peligot, 54cc,1 tandis que l'eau de pluie n'en a donné que 23 centimètres cubes. Voici la composition de ces mélanges gazeux :

	EAU DE SEINE	EAU DE PLUIE
Gaz carbonique.	22cc,6	0cc,5
Azote.	21 ,4	15 ,1
Oxygène.	10 ,1	7 ,4
	54 ,1	23 ,0

On voit que l'eau courante est bien plus riche en acide carbonique que l'eau de pluie.

Matériaux solides tenus en dissolution dans les eaux. Les eaux douces contiennent généralement une petite proportion de certains matériaux fixes, parmi lesquels nous citerons des sels

calcaires, des traces de sels magnésiens et de sels alcalins, de la silice et des matières organiques.

Les sels calciques contenus dans les eaux sont le carbonate, le sulfate, quelquefois des traces de chlorure, d'azotate, de phosphate.

Le *carbonate calcique*, presque insoluble dans l'eau pure, se dissout plus facilement dans l'eau chargée d'acide carbonique ; il y existe donc à l'état de bicarbonate. Lorsqu'on porte à l'ébullition une eau ainsi chargée de bicarbonate de calcium ce sel se décompose; du gaz carbonique se dégage et du carbonate neutre se précipite. Lorsque la proportion de bicarbonate de calcium contenue dans une eau de source est notable, il peut arriver que celle-ci, perdant du gaz carbonique, laisse déposer du carbonate de calcium à la température ordinaire. Cet effet est favorisé par le mouvement tumultueux qu'éprouvent les eaux de source soit dans un lit fortement incliné, soit dans des tuyaux de conduite. Le carbonate forme alors un dépôt cristallin qui couvre les parois de ceux-ci et, en général, les objets plongés dans de telles eaux ; on les nomme, pour cette raison, *eaux incrustantes*. Le ruisseau de Saint-Allyre, en Auvergne, en offre un exemple bien connu.

La présence de petites quantités de bicarbonate calcique, dans les eaux qui doivent servir de boisson, peut être considérée comme une bonne condition, au point de vue hygiénique, car l'organisme a besoin de sels calcaires pour le développement et pour la nutrition du système osseux.

Le *sulfate calcique* existe en dissolution dans beaucoup d'eaux, principalement d'eaux de source ou de puits. Lorsque la proportion n'y dépasse pas 15 à 20 centigr. par litre, ces eaux peuvent être appliquées sans inconvénient aux usages économiques. On nomme *eaux séléniteuses* des eaux fortement chargées de sulfate de calcium ; elles ne se troublent pas à l'ébullition. Comme toutes les eaux fortement calcaires, elles ne dissolvent point le savon sans y former un précipité floconneux. Les sels de baryte y forment un précipité abondant de sulfate barytique insoluble dans l'acide azotique. Ces eaux sont impropres aux usages économiques.

En général, la proportion des sels calcaires contenue dans une eau potable ne doit pas dépasser 5 à 6 décigr. par litre; les eaux qui en renferment davantage sont d'une digestion difficile. On les nomme *eaux crues*.

Eaux minérales ou médicinales. — Ce sont celles qui, en vertu de leur température ou de leur constitution chimique, exercent sur l'économie une action spéciale dont la thérapeutique sait tirer parti.

Elles sont froides ou thermales. En ce qui concerne leur constitution, on les a partagées en un certain nombre de groupes caractérisés tantôt par la prédominance de certains matériaux, tantôt par la présence de principes particulièrement actifs. Ces groupes sont les suivants :

Eaux acidules ou gazeuses. Elles sont sursaturées d'acide carbonique, qui s'en dégage aussitôt qu'elles arrivent au contact de l'air (Seltz, Selters, Soulzmatt).

Eaux alcalines. Elles sont caractérisées par l'abondance du bicarbonate de sodium. L'eau de Vichy en renferme de 4 à 5 gr. par litre.

Eaux ferrugineuses. Elles renferment une petite proportion d'un sel de fer. Les *carbonatées* contiennent du carbonate ferreux, dissous dans l'acide carbonique (Spa, Pyrmont); *les crénatées*, du crénate de fer, qui renferme un acide organique qu'on nomme crénique (Forges); les *sulfatées*, du sulfate ferreux (Passy-Paris).

Eaux salines. Elles contiennent en proportions plus ou moins notables divers sels neutres, tels que le chlorure de sodium (eaux chlorurées), le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium (eaux sulfatées).

Le chlorure de sodium est contenu dans toutes les sources salées; il abonde dans les eaux de la mer, qui en renferment de 2,5 à 2,7 pour 100. Il est quelquefois accompagné de petites quantités de bromures et d'iodures alcalins, qui restent dans les eaux-mères lorsque ces eaux salées, convenablement évaporées, ont laissé déposer des cristaux de chlorure de sodium. De telles eaux

Digitized by Google

bromo-iodurées sont fort actives. On fait surtout un grand usage des eaux-mères (eaux-mères de Kreuznach).

Le sulfate de sodium existe en proportion très-notable dans les eaux thermales de Carlsbad (Bohême), qui renferment en même temps du bicarbonate de sodium et du chlorure de sodium. Il accompagne le sulfate de magnésium, contenu en forte proportion (10 à 20 gr. par litre) dans les eaux purgatives de la Bohême (Sedlitz, Saidschülz, Pullna) et dans les eaux d'Epsom, en Angleterre. L'eau de mer renferme de 6 à 7 pour 100 de sulfate de magnésium.

Eaux sulfureuses. Elles doivent leur efficacité à la présence d'une petite proportion d'un sulfure soluble ou d'une trace d'hydrogène sulfuré. Les eaux thermales des Pyrénées renferment de 2 à 7 centigr. de sulfure de sodium ; elles sont fort peu chargées de matériaux solides. Il n'en est pas ainsi des eaux sulfureuses qui renferment du sulfure de calcium et qui sont plus riches en matériaux solides. Dans ces eaux, généralemen froides, le sulfure de calcium s'est formé par suite de la réduc tion du sulfate de calcium par les matières organiques (eau d'Enghien, près Paris).

EAU OXYGÉNÉE OU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

H^2O^2

Découverte par Thenard en 1818.

Ce composé remarquable se forme par l'action du bioxyde de barium sur l'acide chlorhydrique. On introduit dans de l'acide chlorhydrique refroidi et étendu d'eau, du bioxyde de barium préalablement trituré avec de l'eau. Il se dissout sans dégagement de gaz, en donnant du chlorure de barium et de l'eau oxygénée.

$$\underset{\text{Bioxyde de barium.}}{BaO^2} + 2HCl = \underset{\text{Chlorure de barium.}}{BaCl^2} + \underset{\text{Eau oxygénée.}}{H^2O^2}$$

Convenablement purifiée, l'eau oxygénée est un liquide inco-

lore, inodore, épais, d'une densité de 1,452. Elle est très-instable et perd facilement la moitié de son oxygène pour se convertir en eau. Cette décomposition s'accomplit avec une vive effervescence lorsqu'on chauffe l'eau oxygénée vers 100°; elle a lieu au contact d'un grand nombre de corps qui tantôt restent inaltérés, tantôt s'oxydent, tantôt se réduisent eux-mêmes. De là trois genres de réactions que nous allons étudier.

1° On verse de l'eau oxygénée, ou plus simplement de l'eau chargée d'eau oxygénée, dans une éprouvette renfermant du peroxyde de manganèse; à l'instant même, le peroxyde d'hydrogène se décompose avec une vive effervescence en eau et en oxygène. Quant au peroxyde de manganèse, il reste inaltéré. Le platine divisé, l'or, l'argent, le charbon agissent de la même manière.

2° Le peroxyde d'hydrogène oxyde énergiquement l'arsenic, le sélénium, qu'il transforme en acides arsénique et sélénique. Il convertit le sulfure de plomb en sulfate.

$$\underset{\text{Sulfate de plomb.}}{PbS} + 2O^2 = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{PbSO^4}$$

Expérience. Qu'on verse une solution d'eau oxygénée renfermant de l'acide sulfurique libre dans une solution de bichromate de potassium, l'acide chromique sera mis en liberté et s'oxydera pour passer à l'état d'acide perchromique. On peut séparer ce dernier de la liqueur en agitant rapidement le tout avec de l'éther, qui dissout l'acide perchromique en prenant une couleur indigo foncé.

Le permanganate de potassium, $KMnO^4$, est un sel très-riche en oxygène; en se dissolvant dans l'eau, il forme une solution d'un pourpre intense. Qu'on y verse une solution acide d'eau oxygénée, elle va se décolorer à l'instant même. L'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxygénée s'ajoute, dans ce cas, à l'oxygène provenant de la réduction du permanganate, et tous deux se dégagent à l'état d'oxygène libre. Le permanganate se convertit en sel manganeux; il se forme en même temps un sel de potassium.

Digitized by Google

Expérience. Qu'on verse une solution acide d'eau oxygénée dans une solution de bichromate de potassium, celle-ci se colorera en bleu foncé; mais cette coloration disparaîtra rapidement pour faire place à une teinte verte. En même temps, on observe un vif dégagement d'oxygène. La réaction terminée, la liqueur renferme un sel chromique vert.

Ici l'action de l'eau oxygénée est complexe; une portion oxyde l'acide chromique et le fait passer un instant à l'état d'acide perchromique bleu. Mais celui-ci se réduit aussitôt, avec dégagement d'oxygène au contact d'une autre portion d'eau oxygénée, qui perd elle-même la moitié de son oxygène.

Le gaz oxygène qui se dégage provient donc à la fois de l'acide perchromique et de l'eau oxygénée, tous deux composés sursaturés d'oxygène et qui se réduisent tous deux.

Ces dernières expériences offrent un haut intérêt et n'admettent qu'une seule interprétation. Comment expliquer ce fait que des corps sursaturés d'oxygène se réduisent réciproquement en perdant leur oxygène, si ce n'est en admettant que l'oxygène de l'un possède une certaine affinité pour l'oxygène de l'autre, que l'oxygène libre qui se dégage est formé par l'union de deux atomes d'oxygène provenant l'un de l'eau oxygénée, l'autre de l'acide perchromique ou de l'acide permanganique? Ces deux atomes s'unissent pour former une molécule d'oxygène OO. Celle-ci représente l'oxygène à l'état de liberté et occupe 2 volumes. Ce serait une véritable combinaison, et nous rencontrons ici pour la première fois cette notion importante que les atomes de certains corps simples ne sont pas isolés lorsqu'ils sont libres, mais combinés deux à deux, rivés l'un à l'autre par la force chimique. L'oxygène libre serait donc l'oxyde d'oxygène, combinaison d'un atome d'oxygène avec un second atome d'oxygène, le tout formant une molécule et occupant 2 volumes comme la molécule d'eau.

1 molécule d'eau.	H^2O	=	2 vol.
1 molécule d'oxygène. . . .	O O	=	2 vol.

Si l'oxyde d'oxygène ou l'oxygène libre répond en quelque sorte à l'oxyde d'hydrogène ou à l'eau, il existe un peroxyde d'oxy-

gène qui correspond au peroxyde d'hydrogène ou à l'eau oxygénée ; c'est l'ozone.

Peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée).	H^2O^2
Peroxyde d'oxygène (ozone).	$O\,O^2$

OZONE OU PEROXYDE D'OXYGÈNE

OO^2

Découvert par M. Schönbein en 1840.

On sait que les décharges répétées d'une bonne machine électrique développent une odeur particulière. Elle est due à la production d'un corps que M. Schönbein a nommé ozone (de ὄζω, je sens).

Expérience. On mêle dans un mortier du permanganate de potassium avec du bioxyde de barium, et, après l'avoir introduit dans un ballon, on arrose ce mélange avec de l'acide sulfurique. On perçoit immédiatement l'odeur caractéristique de l'ozone, et si l'on plonge dans le col du ballon, un papier humide imprégné d'amidon et d'iodure de potassium (*), on voit le papier bleuir immédiatement. Cet effet est dû à l'ozone qui se dégage.

Ce corps remarquable se forme, en outre, dans les circonstances suivantes :

1° *Par le passage d'étincelles électriques à travers l'oxygène.* Il suffit de faire passer ces étincelles à travers de l'oxygène contenu dans un tube au-dessus d'une solution d'amidon ioduré, pour voir apparaître la coloration bleue (*fig.* 30).

On a remarqué qu'il se produit une plus grande quantité

(*) On nomme un tel papier ozonoscopique. Il bleuit par l'action qu'exerce sur l'amidon l'iode mis en liberté par l'ozone. D'après M. Houzeau il est préférable de se servir d'un papier imprégné d'iodure de potassium et divisé en deux bandes longitudinales, dont la première est teinte avec du tournesol rougi, et dont la seconde est imprégnée d'amidon. L'ozone fait bleuir les deux bandes simultanément. Sur l'une cet effet se produit par l'action de la potasse sur le tournesol rougi, et cette potasse se forme par l'oxydation du potassium de l'iodure; l'autre bande bleuit par l'action de l'iode sur l'amidon.

d'ozone lorsque le passage de l'électricité à travers l'oxygène s'effectue, non pas par des étincelles, mais sans lumière, par des décharges obscures (Andrews et Tait, de Babo). L'oxygène sec et pur peut se convertir en ozone dans ces circonstances. Mais, en général, cette conversion ne s'accomplit que partiellement, l'ozone formé demeurant mêlé à un grand excès d'oxygène. Une contraction se produit au moment où l'oxygène se tranforme en ozone. Ces expériences prouvent que l'ozone est de l'oxygène condensé (Andrews et Tait, de Babo, Soret).

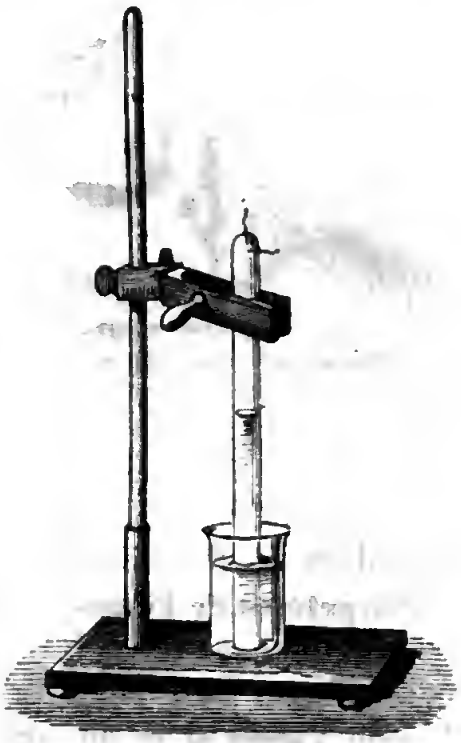


Fig. 30.

2° *Par l'électrolyse de l'eau.* Lorsqu'on décompose par le courant de la pile de l'eau acidulée, l'oxygène dégagé autour du pôle positif renferme de petites quantités d'ozone. La formation de ce corps est favorisée lorsqu'on ajoute à l'eau une quantité assez notable d'acide sulfurique ou d'acide chromique.

3° *Dans les oxydations lentes.* — Qu'on introduise dans un grand flacon de l'eau et quelques bâtons de phosphore, de manière que ceux-ci dépassent le niveau du liquide, qu'on agite de temps en temps. Au bout de 12 à 24 heures, l'atmosphère du flacon sera chargée d'une petite quantité d'ozone.

D'après M. Schönbein, qui a observé ces faits, l'ozone se produit dans toutes les oxydations lentes. Ainsi, lorsqu'on laisse l'essence de térébenthine à l'air, sous l'influence de la lumière solaire, elle s'oxyde lentement, en se résinifiant, et se charge en même temps d'une petite quantité d'ozone.

4° *Par la décomposition du bioxyde de barium par l'acide sulfurique.* Cette décomposition donne naissance à du sulfate

de barium et à de l'oxygène chargé d'une petite quantité d'ozone (Houzeau). (*fig.* 31.)

$$H^2SO^4 + BaO^2 = BaSO^4 + H^2O + O$$

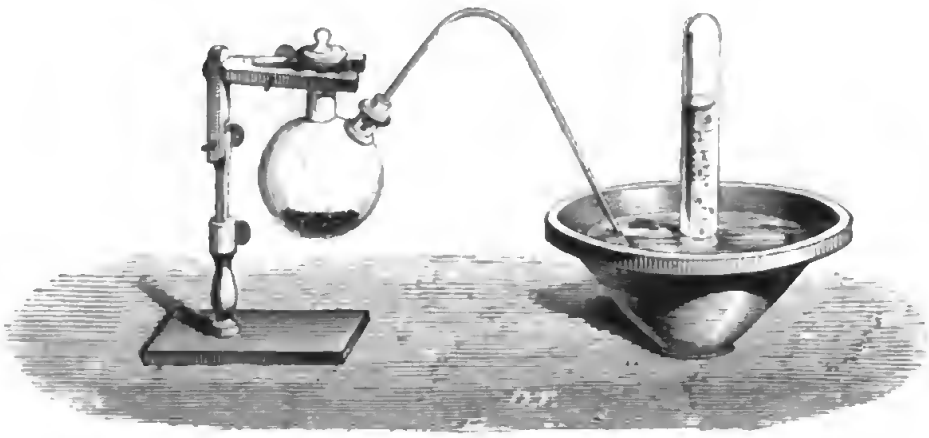


Fig. 31.

Il convient d'introduire le bioxyde de barium par petites portions dans l'acide sulfurique.

Propriétés de l'ozone. — L'ozone est un oxydant extrêmement énergique. Il oxyde même des corps qui possèdent une faible affinité pour l'oxygène. En présence d'un alcali, il se fixe sur l'azote et le convertit en acide azotique, qui s'unit à l'alcali.

Il oxyde l'argent à la température ordinaire et le convertit en bioxyde Ag^2O^2. Il décompose immédiatement l'iodure de potassium en mettant de l'iode en liberté. Il détruit, en les oxydant, la plupart des matières organiques. Dans ces oxydations, un tiers seulement de l'oxygène contenu dans l'ozone se montre actif, les deux autres tiers deviennent libres, sous forme d'oxygène ordinaire; de telle sorte que le volume de celui-ci est égal au volume occupé primitivement par l'ozone. On conclut que 3 volumes d'oxygène sont condensés en deux volumes par l'effet de leur conversion en ozone, et si l'oxygène ordinaire est de l'oxyde d'oxygène OO, l'ozone apparaît comme du peroxyde d'oxygène OO^2

$$OO = 2 \text{ volumes d'oxygène.}$$
$$OO^2 = 2 \text{ volumes d'ozone}$$

Une dernière propriété importante de l'ozone est sa réduction par l'eau oxygénée. Il en résulte de l'oxygène ordinaire et de l'eau.

OO^2	+	H^2O^2	=	$2OO$	+	H^2O
Peroxyde d'oxygène (Ozone.)		Peroxyde d'hydrogène.		Oxygène ordinaire.		Eau.

SOUFRE

Densité de vapeur rapportée à l'air	2,22
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène	32
Poids atomique	32

Le soufre jaune est connu depuis les temps les plus reculés. Dans certaines contrées volcaniques, on le trouve à la surface de la terre, à l'état natif. La Sicile et l'Islande en offrent des dépôts considérables dans le voisinage des volcans éteints (solfatares). Pour le séparer des matières terreuses qui l'accompa-

Fig. 32.

gnent, on lui fait subir, en Sicile, une distillation dans des pots de terre (*fig.* 32). Ces pots sont rangés sur deux files dans des

fourneaux, et communiquent par des tubulures latérales avec d'autres pots, placés en dehors des fourneaux, et dans lesquels la vapeur de soufre se condense.

On obtient ainsi le *soufre brut*. Il est encore mélangé de matières étrangères dont on le débarrasse par une nouvelle distillation. Cette opération, qu'on désigne sous le nom de *raffinage*, s'exécute dans l'appareil suivant :

Un cylindre en fonte A (*fig.* 33) placé horizontalement reçoit du soufre fondu. Celui-ci y est amené par le tube *a b* au sortir de la chaudière supérieure C qui est chauffée par les gaz de la flamme et qui sert de réservoir.

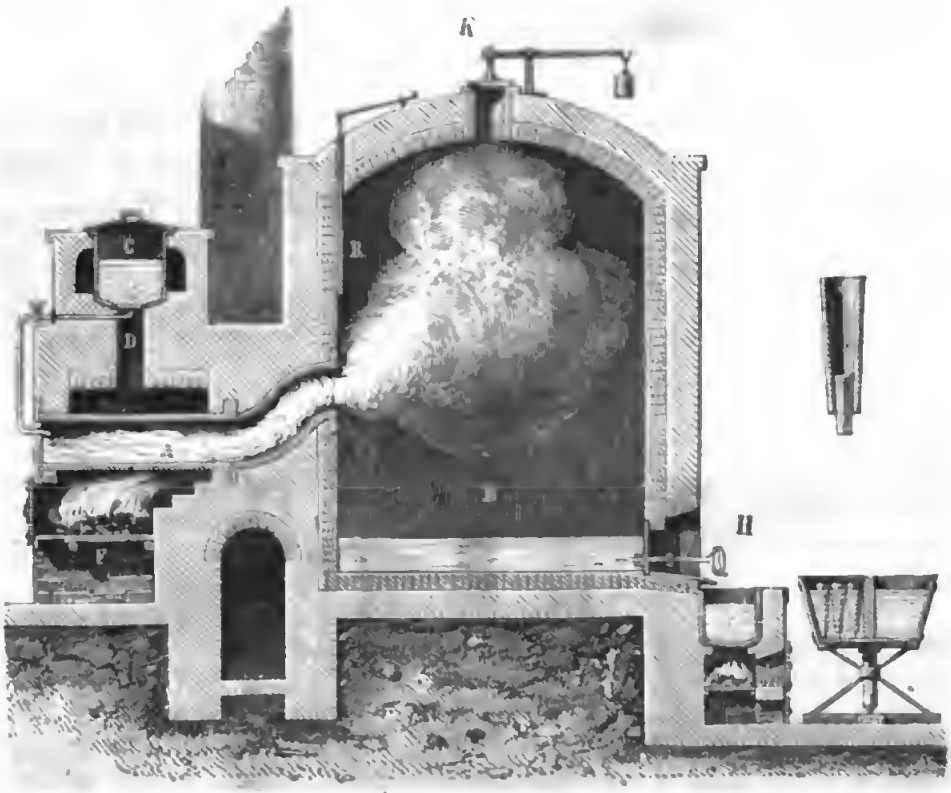


Fig. 33.

La vapeur de soufre se rend dans une grande chambre en maçonnerie B, dont le sol, légèrement incliné, conduit le soufre condensé, liquide, vers une ouverture H qu'on peut déboucher à volonté.

Un registre R, mis en mouvement par une tige articulée,

permet de fermer et d'ouvrir l'embouchure du cylindre. La chambre porte à la voûte une soupape K qui livre passage à l'air dilaté.

Au commencement de l'opération, les parois de la chambre étant froides, le soufre s'y condense sous forme d'une poussière fine qu'on nomme *fleur de soufre*. Mais lorsque dans le cours de la distillation, les parois se sont échauffées au-dessus du point de fusion du soufre, la vapeur se condense en un liquide. En ouvrant la rigole G, on reçoit ce soufre liquide dans une chaudière E; de là on le distribue dans des moules coniques, où il se solidifie. On obtient ainsi le *soufre en canons*.

Propriétés physiques. — Le soufre est un corps solide, d'un jaune citron. Il est insipide, inodore, friable. Il conduit mal la chaleur et l'électricité. Un bâton de soufre que l'on serre dans la main ou qu'on plonge dans l'eau chaude, fait entendre des craquements et finit par se rompre. Cet effet est dû à la dilatation inégale qu'éprouve, de la circonférence au centre, la masse peu conductrice du soufre dont les particules cristallines sont d'ailleurs faiblement agrégées par la cohésion.

Le soufre possède une densité de 2,03 environ. Il fond à 111°,5, en formant un liquide jaune brunâtre, transparent. Lorsqu'on laisse refroidir lentement ce liquide jusqu'à ce qu'une croûte se soit formée à la surface, qu'on perce celle-ci et qu'on décante la partie demeurée liquide, on trouve, après avoir enlevé la croûte, l'intérieur du vase traversé par de longues aiguilles transparentes, flexibles, d'un jaune brunâtre. Ces cristaux sont des prismes *obliques* à base rhombe. Telle n'est point la seule forme cristalline que puisse affecter le soufre. Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une solution de soufre dans le sulfure de carbone, il s'y dépose, sous forme d'octaèdres droits à base rhombe. Cette forme est aussi celle du soufre cristallisé natif.

Le soufre cristallise donc sous deux formes distinctes, appartenant à deux systèmes cristallins différents. Il est dimorphe. Chose curieuse, les prismes formés par voie de fusion, ne con-

servent pas longtemps leur transparence et leur flexibilité. Abandonnés pendant quelque temps à la température ordinaire, ils deviennent opaques et cassants. Ils sont traversés maintenant par une multitude de plans de clivage qui sont les faces d'octaèdres microscopiques semblables à ceux qu'on obtient par voie de dissolution.

Réciproquement, les cristaux octaèdriques et transparents deviennent opaques à leur tour, lorsqu'on les maintient pendant quelque temps à 111° : ils se transforment en une multitude de petits cristaux de soufre prismatique. On le voit, les deux modifications cristallines du soufre peuvent se transformer l'une dans l'autre. Elles constituent un curieux exemple de dimorphisme.

Il existe d'autres modifications dimorphes du soufre.

Expérience. Je chauffe du soufre dans un petit matras au-dessus de son point de fusion en élevant graduellement la température : il prend peu à peu une consistance épaisse et une couleur foncée. A 220°, il s'est coloré en rouge brun et est devenu très-épais. Si dans cet état je le verse dans l'eau froide, il s'y prend en une masse molle, transparente, jaune brunâtre, élastique. Ce soufre a perdu toute apparence cristalline : il est devenu *amorphe* C'est le *soufre mou.* Abandonné pendant quelques jours à lui-même, il durcit, devient opaque et reprend les propriétés du soufre ordinaire. Ce changement s'accomplit immédiatement si l'on chauffe le soufre mou à 90° ou 95°; il est accompagné, dans ce cas, d'un dégagement de chaleur sensible (Regnault).

Il existe deux modifications du soufre mou. Traité par le sulfure de carbone, il s'y dissout en partie et laisse un résidu. La partie soluble constitue le *soufre mou soluble;* le résidu, le *soufre mou insoluble.* Dans la fleur de soufre récemment sublimée, le soufre existe à l'état amorphe.

Le soufre entre en ébullition à 440°; sa vapeur est rouge. A 500°, elle présente une densité de 6,854 (Dumas). Vers 1000° cette densité devient trois fois moins considérable. Déterminée à 860° et ramenée par le calcul à 0°, elle est égale à 2,22, d'après MM. H. Deville et Troost. Rapportée à l'hydrogène cette densité

est égale à 32. C'est là la densité de vapeur normale du soufre qui donne le poids de son atome. Si un volume d'hydrogène pèse 1, un volume de vapeur de soufre pèse 32 ; 32 est donc le poids atomique du soufre.

Le soufre est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool. Il est plus soluble dans l'éther, dans la benzine. Son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone.

Propriétés chimiques. — Le soufre est doué d'affinités énergiques. Il se combine directement avec une foule de corps simples. Chacun sait qu'il est combustible et qu'il brûle avec une flamme bleue. Sa combustion dans l'air ou dans l'oxygène donne naissance à l'acide sulfureux anhydre.

Le soufre s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, au phosphore, à l'arsenic, au charbon. Il se combine avec un grand nombre de métaux. Le fer et le cuivre brûlent dans la vapeur de soufre. Les sulfures ainsi formés, et dans lesquels le soufre joue le rôle de corps comburant, possèdent en général la constitution moléculaire des oxydes correspondants. Ainsi le composé de soufre et de charbon, qu'on nomme sulfure de carbone, est l'analogue du gaz carbonique qui prend naissance par la combustion du charbon.

CS^2	CO^2
Sulfure de carbone.	Anhydride carbonique.

ACIDE SULFHYDRIQUE OU HYDROGÈNE SULFURÉ

H^2S

Densité rapportée à l'air.	= 1,19 2
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.).	17
Poids moléculaire (poids de 2 vol.).	34

Entrevu par Meyer et Rouelle, étudié par Scheele (1777) et par Berthollet.

Préparation. — On prépare le gaz sulfhydrique en chauffant doucement dans un ballon A (*fig.* 34) du sulfure d'antimoine avec de l'acide chlorhydrique. On dirige le gaz qui se dégage, d'abord dans un flacon laveur B, puis dans des vases remplis d'eau C.

Digitized by Google

La réaction qui donne naissance au gaz sulfhydrique est exprimée par l'équation suivante :

$$Sb^2S^3 + 6HCl = 2SbCl^3 + 3H^2S$$

Sulfure d'antimoine. — Acide chlorhydrique. — Chlorure d'antimoine. — Hydrogène sulfuré.

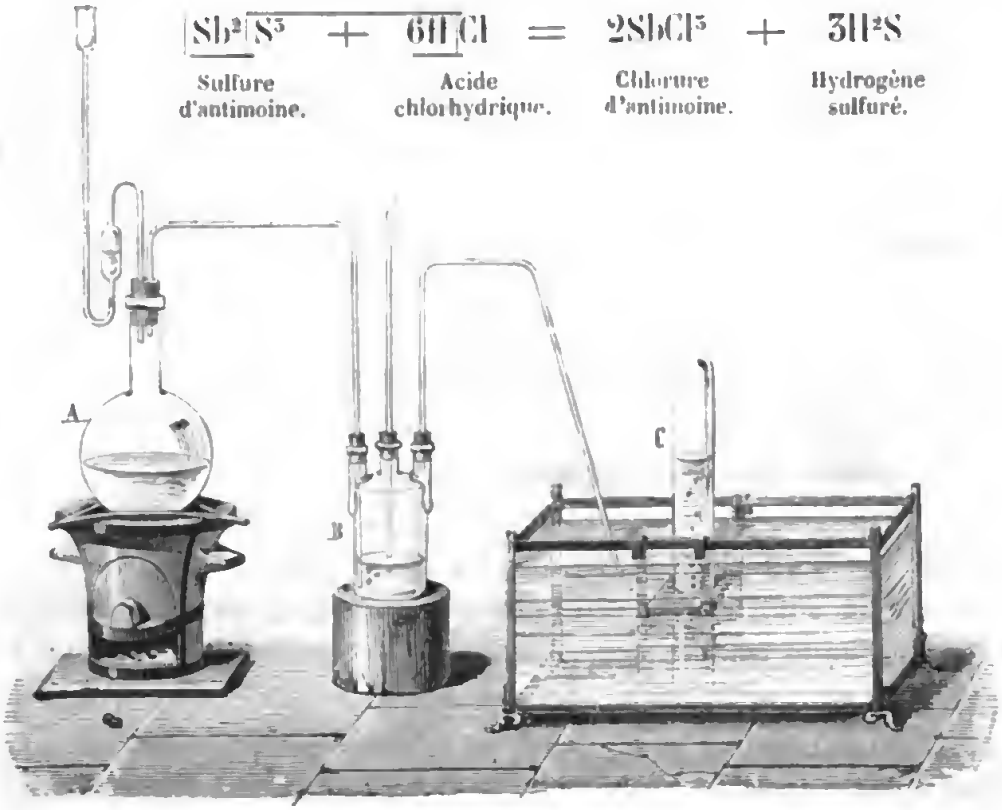


Fig. 34.

On peut aussi préparer ce gaz en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur le monosulfure de fer. L'action a lieu à froid et est exprimée par l'équation suivante :

$$FeS + H^2SO^4 = H^2S + FeSO^4$$

Monosulfure de fer — Acide sulfurique. — Hydrogène sulfuré. — Sulfate ferreux

Comme on fait un grand usage dans les laboratoires de l'hydrogène sulfuré, on peut se servir de l'appareil suivant (*fig.* 35), composé de deux grands flacons égaux, de 7 à 8 litres de capacité. On les met en communication par leur tubulure inférieure, à l'aide d'un gros tube de caoutchouc. Dans l'un d'eux, on place d'abord un lit de charbon de terre, corps inerte qui n'est point attaqué par l'acide sulfurique. Sur le charbon, on dispose du monosulfure de fer en morceaux. Le goulot de ce flacon est fermé par un

bouchon qui livre passage à un tube recourbé à angle droit. On peut fermer ce dernier à l'aide d'un robinet. Dans le second flacon, on verse de l'acide sulfurique étendu d'eau. Le robinet du premier étant ouvert, l'acide va s'élever au même niveau dans les deux flacons. Arrivant dans le premier à la hauteur du

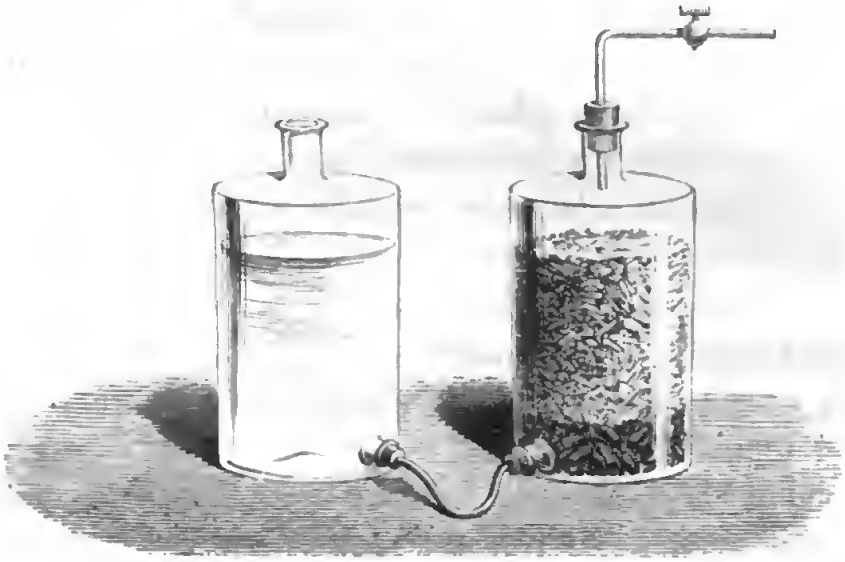


Fig. 55.

sulfure de fer, il va réagir sur celui-ci, en formant de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz chassera d'abord l'air du flacon et se dégagera ensuite à son tour. Si l'on ferme alors le robinet, le gaz, continuant à se produire, refoulera le liquide dans le second flacon où il s'élèvera, et le dégagement de gaz cessera aussitôt que le liquide acide ne baignera plus le sulfure de fer. Le premier flacon sera alors un réservoir d'hydrogène sulfuré, et le gaz y sera contenu sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère, et qu'on pourra augmenter en soulevant le second flacon. Pour faire écouler l'hydrogène sulfuré, il suffit d'ouvrir le robinet, et en l'ouvrant plus ou moins, on règle cet écoulement.

Propriétés physiques. — L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore. Il est doué d'une odeur pénétrante d'œufs pourris. Sous la pression de 17 atmosphères, il se condense en un liquide transparent, fortement réfringent et possédant une densité de 0,91 environ. Ce liquide se solidifie à — 85,5 en une masse blanche cristalline (Faraday).

Composition. — 2 volumes de gaz sulfhydrique renferment 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de soufre.

Expérience. On fait passer dans une cloche courbe, remplie de mercure, 1 volume donné de ce gaz, on introduit ensuite un morceau d'étain et on chauffe celui-ci pendant 20 minutes environ. Le gaz sulfhydrique est décomposé : le soufre se porte sur l'étain et l'hydrogène est mis en liberté. Après le refroidissement, il occupe, toutes corrections faites, un volume exactement égal à celui de l'hydrogène sulfuré.

Si donc de la densité de l'hydrogène sulfuré. . .	17
On retranche la densité de l'hydrogène	1
On trouve le nombre.	16

qui représente la demi-densité de la vapeur de soufre (page 92). On en conclut que 1 volume d'hydrogène sulfuré renferme, pour 1 volume d'hydrogène, $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de soufre; ce qui conduit à la composition volumétrique indiquée plus haut.

On voit aussi que l'hydrogène sulfuré possède exactement la composition de la vapeur d'eau.

H^2O = $2^{vol.}$ de vapeur d'eau représentant une molécule.
H^2S = $2^{vol.}$ d'hydrogène sulfuré *id.*

L'analogie du soufre avec l'oxygène se manifeste ici d'une manière frappante. 1 atome de chacun de ces éléments s'unit à 2 atomes d'hydrogène. On exprime cela en disant qu'ils sont, l'un et l'autre, des *éléments diatomiques.*

Propriétés chimiques. — L'hydrogène sulfuré brûle à l'air, au contact d'un corps enflammé. Sa flamme est bleuâtre. Les produits de sa combustion complète sont l'eau et l'acide sulfureux. Mêlé avec 1 fois $\frac{1}{2}$ son volume d'oxygène, il détone sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique.

$$\underset{\substack{\text{Hydrogène sulfuré.}\\(2\text{ vol.})}}{H^2S} + \underset{(3\text{ vol.})}{O^3} = \underset{\substack{\text{Acide sulfureux.}\\(2\text{ vol.})}}{SO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Avec une quantité d'oxygène insuffisante, la combustion est incomplète et il se dépose du soufre.

Avec le concours de l'eau, cette oxydation s'accomplit à la

température ordinaire en donnant lieu à un dépôt de soufre. En présence de l'humidité et de matières poreuses, elle va plus loin et donne naissance à de l'acide sulfurique.

L'hydrogène sulfuré présente une faible réaction acide. Il colore la teinture de tournesol en rouge vineux. Lorsqu'on le fait réagir sur la potasse caustique, il se forme de l'eau et du sulfhydrate de potassium.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Hydrogène sulfuré. — Hydrate de potassium. — Sulfhydrate de potassium. — Eau.

Le chlore, le brome et l'iode décomposent l'hydrogène sulfuré en s'emparant de son hydrogène. Lorsque ces corps sont secs, l'action est très-énergique et le soufre s'unit à l'excès du corps halogène. En présence de l'eau, il est mis en liberté. L'hydrogène sulfuré se dissout dans l'eau.

A 0° celle-ci en dissout.....	$4^{vol},37$
A 10°.....	$3^{vol},58$
A 20°.....	$2^{vol},90$

Les corps riches en oxygène décomposent très-facilement l'hydrogène sulfuré.

Expériences. 1° Je verse quelques gouttes d'acide azotique monohydraté dans un flacon rempli de gaz sulfhydrique sec, et je vois celui-ci s'enflammer immédiatement. L'acide azotique lui cédant de l'oxygène, il se forme de l'eau et du soufre, et d'abondantes vapeurs rouges apparaissent en même temps.

2° Je mélange, sur la cuve à mercure, 4 volumes d'hydrogène sulfuré et 2 volumes de gaz sulfureux et je vois se produire immédiatement un dépôt de soufre.

$$2H^2S + SO^2 = 2H^2O + 3S$$

Hydrogène sulfuré (4 vol.) — Gaz sulfureux (2 vol.) — Eau. — Soufre.

L'hydrogène sulfuré décompose un grand nombre de solutions métalliques, en formant des sulfures insolubles qui se précipitent.

Expériences. 1° Je verse une solution d'hydrogène sulfuré dans cette belle liqueur bleue, qui est une solution de vitriol

bleu ou de sulfate cuivrique, et j'obtiens immédiatement un précipité brun noir de sulfure cuivrique. La réaction est représentée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Sulfure cuivrique.}}{CuS}$$

2° En vertu d'une réaction analogue, un papier imprégné d'acétate de plomb que je plonge dans une éprouvette remplie de gaz sulfhydrique, noircit instantanément par suite de la formation du sulfure de plomb.

Le gaz sulfhydrique est un violent poison.

BISULFURE D'HYDROGÈNE

H^2S^2

Ce composé, découvert par Thenard, correspond au peroxyde d'hydrogène, H^2O^2. Pour l'obtenir on verse, goutte à goutte, une dissolution de bisulfure de calcium dans de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Bisulfure de calcium.}}{CaS^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Bisulfure d'hydrogène.}}{H^2S^2}$$

Il se forme du bisulfure d'hydrogène qui se rassemble au fond du vase sous forme d'une huile jaunâtre, douée d'une odeur désagréable, irritante. Vers 60 ou 70° il se décompose rapidement en gaz sulfhydrique et en soufre.

$$H^2S^2 = H^2S + S$$

Cette décomposition se produit lentement à la température ordinaire.

ACIDES OXYGÉNÉS DU SOUFRE

Le soufre forme avec l'oxygène deux combinaisons, savoir :
L'anhydride sulfureux ou acide sulfureux anhydre, SO^2.
L'anhydride sulfurique ou acide sulfurique anhydre, SO^3.

En fixant une molécule d'eau, ces deux anhydrides se transforment en acides hydratés.

$$\underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + H^2O = \underset{\text{Acide sulfureux.}}{H^2SO^3}$$

$$\underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4}$$

Il existe d'autres acides du soufre, dont les plus importants sont l'acide hyposulfurique et l'acide hyposulfureux. Ce dernier représente l'acide sulfo-sulfurique, c'est-à-dire de l'acide sulfurique dont 1 atome d'oxygène est remplacé par 1 atome de soufre.

$H^2S\,O^4$ acide sulfurique.

$H^2S\left\{\begin{matrix}O^3\\S\end{matrix}\right.$ acide sulfosulfurique (hyposulfureux).

Quant à l'acide hyposulfurique on peut le considérer comme résultat de l'addition de l'acide sulfureux anhydre à l'acide sulfurique.

$$\underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Acide hyposulfurique.}}{H^2S^2O^6}$$

ANHYDRIDE SULFUREUX OU ACIDE SULFUREUX ANHYDRE

SO^2

Densité rapportée à l'air	2,234
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume)	32
Poids moléculaire (poids de 2 volumes)	64

Pour préparer le gaz sulfureux on décompose l'acide sulfurique par le mercure. On introduit le métal et l'acide dans un ballon (*fig.* 36) muni d'un tube de dégagement. On chauffe et l'on recueille le gaz sur la cuve à mercure. La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$Hg + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2[H^2SO^4]} = \underset{\text{Sulfate mercurique.}}{HgSO^4} + \underset{\text{Anhydride sulfureux.}}{SO^2} + 2H^2O$$

On a souvent besoin dans les laboratoires d'une solution d'acide

sulfureux dans l'eau. Pour la préparer, on peut réduire l'acide sulfurique par le charbon; les produits de la réaction sont l'eau, les gaz sulfureux et carbonique.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2[H^2SO^4]} + C = \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{2SO^2} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Eau.}}{2H^2O}$$

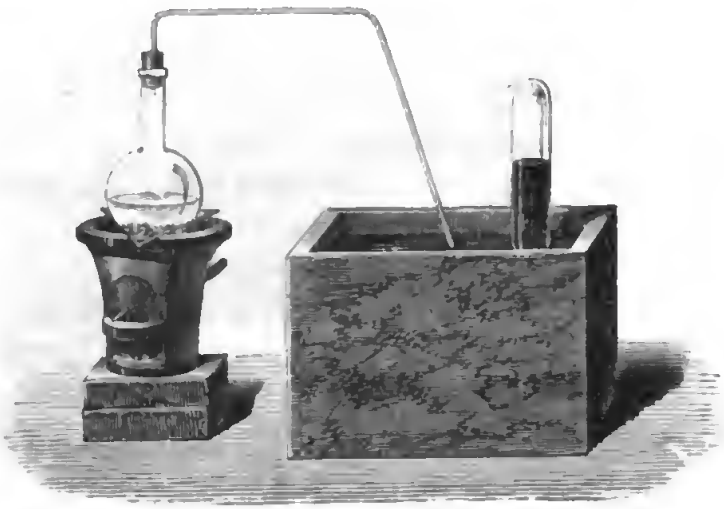


Fig. 36.

On dirige les deux gaz dans des flacons remplis d'eau; celle-ci se charge de gaz sulfureux et ne dissout qu'une quantité insignifiante de gaz carbonique.

Propriétés physiques. — Le gaz sulfureux est incolore; son odeur est piquante et suffocante. Il se liquéfie facilement lorsqu'on le dirige dans un vase refroidi à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin, et, à la température ordinaire, sous une pression d'environ 2 atmosphères. Liquide, il possède une densité de 1,45. Il bout à — 10° et produit un grand froid en se vaporisant.

Expériences. 1° Je verse dans une capsule de porcelaine une petite quantité de mercure, que je recouvre d'une couche épaisse d'anhydride sulfureux liquide; je favorise l'évaporation de ce dernier en dirigeant à sa surface un vif courant d'air à l'aide d'un soufflet. J'obtiens un culot de mercure solidifié.

2° Je verse de l'anhydride sulfureux liquide dans un verre

d'eau ; il s'y dissout en partie, mais l'excès, chauffé par la masse du liquide, se vaporise subitement et, empruntant la chaleur de l'eau, congèle celle-ci sur-le-champ.

Propriétés chimiques. — Le gaz sulfureux est indécomposable par la chaleur ; il est incombustible et éteint les corps en combustion.

Sa propriété la plus saillante est son affinité pour l'oxygène. Que l'on fasse passer dans un tube renfermant de l'éponge de platine légèrement chauffée un mélange de 2 vol. de gaz sulfureux et de 1 vol. d'oxygène, il se formera, par la combinaison des deux gaz, de l'acide sulfurique anhydre (Kuhlmann).

$$SO^2 + O = SO^3$$

En solution dans l'eau, l'acide sulfureux attire lentement l'oxygène et se convertit de même en acide sulfurique. On peut admettre que cette solution renferme le véritable acide sulfureux.

$$\underset{\text{Acide sulfureux.}}{H^2SO^3} + O = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4}$$

L'acide sulfureux réduit une foule de corps oxygénés. Il s'empare, à la température ordinaire, de l'oxygène de l'acide iodique et met l'iode en liberté. Il décolore la solution pourpre de permanganate de potassium avec formation de sulfate manganeux et de sulfate de potassium. Il convertit l'acide arsénique en acide arsénieux. Dans toutes ces réactions, il se convertit en acide sulfurique. En voici une autre analogue aux précédentes et digne d'intérêt.

Expérience. Je fais passer dans une cloche remplie de gaz sulfureux et renversée sur la cuve à mercure du bioxyde de plomb ; celui-ci absorbe aussitôt le gaz sulfureux et se convertit en une poudre blanche qui est du sulfate plombique.

$$\underset{\text{Peroxyde plombique.}}{PbO^2} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} = \underset{\text{Sulfate plombique.}}{PbSO^4}$$

Le chlore peut s'unir directement à l'anhydride sulfureux.

Lorsqu'on expose à l'action directe et prolongée du soleil un mélange à volumes égaux de chlore et d'anhydride sulfureux, les deux gaz se combinent pour former un liquide possédant une odeur

suffocante; c'est le *chlorure de sulfuryle*. Sa densité est égale à 1,66 et son point d'ébullition est situé à 77°. On peut l'envisager comme de l'acide sulfurique anhydre, dont 1 atome d'oxygène aurait été remplacé par 2 atomes de chlore. Aussi M. Regnault, qui l'a découvert, l'a-t-il nommé acide chlorosulfurique.

$SO^3 = (SO^2)''O$ = oxyde de sulfuryle, acide sulfurique anhydre.
$SO^2Cl^2 = (SO^2)''Cl^2$ = chlorure de sulfuryle, acide chlorosulfurique.

Dans ces réactions, où l'anhydride sulfureux fixe directement soit 1 atome d'oxygène, soit 2 atomes de chlore, il joue le rôle d'un corps simple, d'un *radical composé*, et ce radical est *diatomique*, parce qu'il s'unit à 2 atomes de chlore ou à 1 atome d'oxygène, qui équivaut à 2 atomes de chlore. Dans les formules précédentes le caractère diatomique du radical sulfuryle (SO^2) est exprimé par les accents ″.

L'acide sulfureux décolore diverses matières végétales et animales.

Je plonge dans une solution de gaz sulfureux un bouquet de violettes et je les vois blanchir au bout de quelques instants.

ANHYDRIDE SULFURIQUE OU ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE

SO^3

Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène.	40
Poids de la molécule SO^3.	80

Il se forme par la fixation de l'oxygène sur le gaz sulfureux sec, en présence de l'éponge de platine (p. 101).

Pour le préparer, on chauffe doucement dans une cornue de l'acide sulfurique fumant ou de Nordhausen. Il s'en dégage des vapeurs que l'on reçoit dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant; elles s'y condensent sous forme d'une masse blanche, d'apparence fibreuse et douée d'un éclat soyeux.

L'anhydride sulfurique bout de 30° à 35°. A la température ordinaire, il répand à l'air d'épaisses vapeurs blanches dues à la condensation de l'humidité atmosphérique. Sa propriété la plus frappante est l'énergie de son affinité pour l'eau.

Lorsqu'on projette de l'anhydride sulfurique dans de l'eau, la combinaison des deux corps s'accomplit avec une telle énergie, qu'une portion de l'eau est subitement vaporisée; de là un bruissement analogue à celui que produit un fer rouge que l'on plonge dans l'eau.

La réaction donne naissance à de l'acide sulfurique hydraté.

$$\underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + H^2O = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4}$$

ACIDE SULFURIQUE

H^2SO^4

Poids moléculaire. 98

Cet acide, connu depuis des siècles, s'obtenait autrefois par la distillation du vitriol de fer. L'industrie, qui en consomme des quantités immenses, le prépare à peu de frais dans de vastes appareils connus sous le nom de *chambres de plomb*.

On y fait arriver du gaz sulfureux : il y rencontre de l'acide azotique qu'il désoxyde.

$$\underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{2AzO^2}$$

Les produits de cette première réaction sont donc de l'acide sulfurique et du peroxyde d'azote (vapeurs rouges); mais celui-ci est décomposé par de la vapeur d'eau qu'on injecte dans les chambres, l'acide azotique est régénéré et il se forme du bioxyde d'azote.

$$\underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{3AzO^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3} + \underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{AzO}$$

Mais le bioxyde d'azote n'est point perdu ; il fixe l'oxygène de l'air contenu dans les chambres pour redevenir peroxyde d'azote.

$$\underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{AzO} + O = \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{AzO^2}$$

A son tour, ce dernier, sans cesse reformé, reproduit

sans cesse de l'acide azotique et du bioxyde d'azote, et le gaz sulfureux, qui arrive continuellement dans les chambres, y trouve toujours l'acide azotique régénéré et prêt à le convertir en acide sulfurique. C'est un cercle d'opérations qui, théoriquement, ne donne lieu à aucun résidu, et qui permet une transformation continue de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique.

En définitive, c'est l'oxygène de l'air, sans cesse absorbé par le bioxyde d'azote, qui fait les frais de cette oxydation du gaz sulfureux ; l'acide azotique en est l'agent direct ; le bioxyde d'azote en est l'intermédiaire, car il est le véhicule de l'oxygène.

La figure 37 représente une coupe générale des chambres de plomb dans lesquelles s'effectuent les opérations que l'on vient d'indiquer.

On brûle le soufre dans deux fourneaux accouplés A A. La chaleur dégagée est employée à chauffer l'eau dans les chaudières superposées au foyer et d'où la vapeur est distribuée dans les chambres par un système de tubes *c d*. Le gaz sulfureux s'élève avec un grand excès d'air dans les tuyaux B B et se rend d'abord dans un tambour en plomb C. Sur les tablettes inclinées qui y sont disposées, coule une nappe mince d'acide sulfurique, chargé de produits nitreux. Les gaz se rendent ensuite successivement dans une première chambre C ; puis dans la chambre D, où ils rencontrent l'acide azotique, qui tombe en nappes minces et par une double cascade E E, de manière à présenter une large surface au gaz sulfureux. L'acide sulfurique, qui se forme et qui se condense dans cette chambre, est chargé de produits azotés. On le fait couler par un conduit incliné dans la chambre C, où il rencontre un excès d'acide sulfureux, et qui porte le nom de *dénitrificateur*.

Au sortir de la chambre D, le gaz sulfureux, l'excès d'air et la vapeur du peroxyde d'azote, se rendent dans la grande chambre H H, qui reçoit plusieurs jets de vapeur d'eau. C'est là que se forme la plus grande partie de l'acide sulfurique, et la réaction se complète dans une dernière chambre. Dans notre figure, ces deux

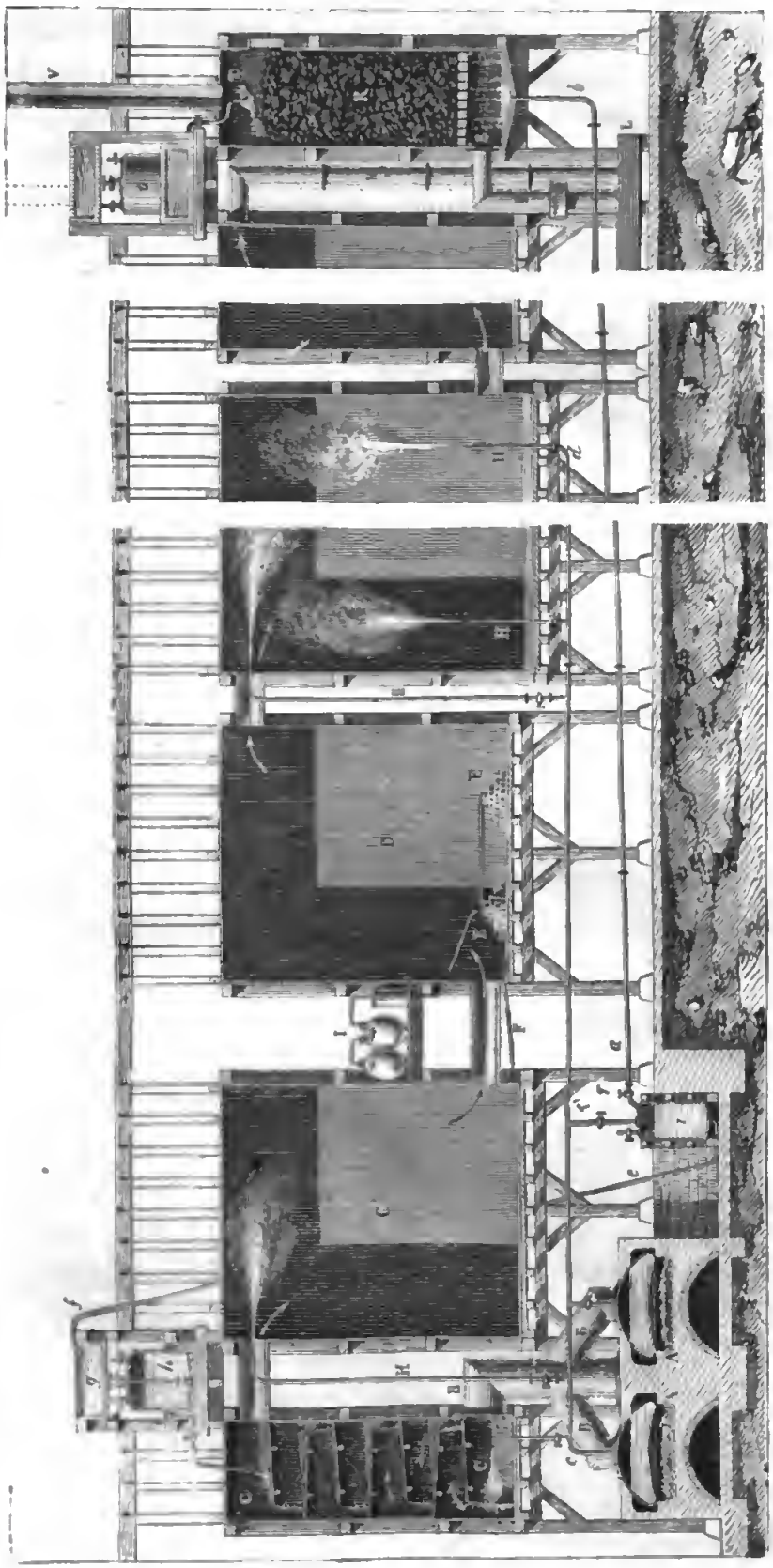


Fig. 37.

Digitized by Google

chambres sont coupées. En quittant la dernière chambre, les gaz traversent un réfrigérant, où la condensation s'achève. Enfin ils sont dirigés dans un tambour en plomb R, rempli de coke, sur lequel sont déversés de minces filets d'acide sulfurique sortant du réservoir O. Cet acide se charge de produits nitreux, descend par le tube *b a* dans le réservoir *i*, situé près du fourneau.

Dès que ce réservoir est plein, on ferme le robinet *r* et on ouvre le robinet *r'*. On donne ainsi accès à la vapeur d'eau, dont la pression fait monter l'acide dans le réservoir supérieur *g*, qui sert à alimenter le premier tambour. Le gaz qui s'échappe du dernier tambour est de l'azote chargé d'une quantité insignifiante de gaz nitreux.

L'acide qui sort des chambres de plomb n'est point suffisamment concentré. Il ne marque que 50° à l'aréomètre de Baumé. On le chauffe d'abord dans des bassines de plomb jusqu'à ce qu'il marque 60°, et l'on achève la concentration dans de grandes cornues de platine. On débarrasse ainsi l'acide sulfurique de l'eau qu'il renferme en excès et qui se volatilise. Il reste un acide marquant 66° et présentant une densité de 1,843.

Nous devons ajouter que, depuis quelques années, on brûle dans beaucoup de fabriques des pyrites, qui dégagent, par leur combustion, du gaz sulfureux, et laissent un résidu d'oxyde ferrique.

Purification de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique du commerce renferme souvent des impuretés. Il tient en dissolution une petite quantité de sulfate de plomb, provenant de l'attaque des bassines. Il est chargé de produits nitreux et quelquefois d'acide arsenique, dans le cas où des pyrites arsenicales ont été employées à sa préparation. Pour le débarrasser de ces corps étrangers, on peut se contenter de le distiller. Les produits nitreux se dégagent d'abord et se trouvent dans les premières portions distillées qu'on rejette. Ce qui passe ensuite est de l'acide sulfurique pur. Le sulfate plombique et l'acide arsenique restent dans la cornue avec les dernières portions de l'acide qu'on ne distille pas.

L'opération s'exécute dans une cornue de verre communiquant avec un ballon qu'on refroidit. On chauffe cette cornue latéralement, à l'aide d'une grille annulaire. On évite ainsi des soubresauts dangereux. Il est bon de placer dans la cornue quelques fils de platine et de la recouvrir d'un dôme en tôle.

Constitution de l'acide sulfurique. — L'oxygène se fixant directement sur le gaz sulfureux pour former de l'anhydride sulfurique, on peut considérer celui-ci comme l'oxyde de sulfuryle

$$SO^2.O$$

L'acide sulfurique ordinaire est l'hydrate de cet oxyde

$$\begin{matrix} SO^2O \\ H^2O \end{matrix} = \left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O$$

L'expérience suivante indique les relations qui existent entre les éléments dont se compose cet hydrate :

Expérience. Je verse dans l'eau du chlorure de sulfuryle : il disparaît et donne naissance à de l'acide sulfurique et à de l'acide chlorhydrique

$$\underbrace{\left|\underline{SO^2}\right|Cl^2}_{\text{Chlorure de sulfuryle.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{2 molécules d'eau.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} SO^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{2HCl}_{\text{2 molécules d'acide chlorhydrique.}}$$

L'acide sulfurique a donc pris naissance par suite de la décomposition de deux molécules d'eau, dont deux atomes d'hydrogène ont été enlevés par deux atomes de chlore, tandis que le groupe SO^2 (p. 102) s'est substitué à ces deux atomes d'hydrogène. L'on peut dire, en donnant à cette réaction une interprétation très-naturelle, que l'acide sulfurique dérive de deux molécules d'eau, par la substitution du radical diatomique sulfuryle $(SO^2)''$ à deux atomes d'hydrogène

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{2 molécules d'eau.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} (SO^2)'' \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide sulfurique.}}$$

Propriétés physiques. — L'acide sulfurique est un liquide

incolore, oléagineux. Sa densité est égale à 1,842 à 12° (Marignac). Son point d'ébullition est situé à 325°. Il se solidifie à — 34°. Lorsqu'on le fait cristalliser à plusieurs reprises à une basse température, en ayant soin de décanter chaque fois la partie demeurée liquide, on modifie le point de fusion qui s'élève graduellement à + 10°,5, où il se maintient. L'acide solide et fusible à + 10°,5 constitue, d'après M. Marignac, le véritable acide sulfurique monohydraté

$$SO^3,H^2O = H^2SO^4$$

Chauffé vers 40°, il émet quelques fumées. Entre cette température et 290°, il laisse dégager une petite quantité d'acide sulfurique anhydre. A 290° il commence à bouillir; mais son point d'ébullition ne tarde pas à s'élever à 338°, où il reste stationnaire. Telles sont, d'après M. Marignac, les propriétés du véritable acide sulfurique monohydraté. L'acide purifié par simple distillation et bouillant à 325° renfermerait, d'après M. Marignac, une petite quantité d'eau.

Propriétés chimiques. — Exposé à la chaleur rouge, l'acide sulfurique se dédouble en gaz sulfureux, en oxygène et en eau

$$H^2SO^4 = SO^2 + O + H^2O$$

Un grand nombre de corps avides d'oxygène opèrent la réduction de l'acide sulfurique lorsqu'on les chauffe avec cet acide. Ainsi le soufre le convertit en gaz sulfureux et devient gaz sulfureux lui-même.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{2H^2SO^4} + S = \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{3SO^2} + 2H^2O$$

Nous avons déjà fait connaître l'action que le charbon et le mercure exercent, à chaud, sur cet acide. Nous savons que le fer et le zinc décomposent l'acide sulfurique étendu d'eau avec dégagement d'hydrogène et formation d'un sulfate (p. 49).

L'acide sulfurique est un corps très-avide d'eau. Lorsqu'on mêle brusquement quatre parties d'acide sulfurique avec une partie d'eau, la température s'élève au-dessus de 100° si l'on

opère avec des quantités considérables. L'expérience n'est pas sans danger et exige de la prudence. En voici d'autres qui ne présentent point cet inconvénient :

J'ajoute rapidement quatre parties d'acide sulfurique à une partie de neige. Je constate la fusion immédiate de celle-ci et une élévation notable de la température. Telle est donc l'énergie de l'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau, que la chaleur dégagée par cette combinaison l'emporte de beaucoup sur la chaleur absorbée ou consommée par la liquéfaction de la glace.

Mais ce dernier effet va à son tour l'emporter sur le premier, si je dissous 4 parties de neige dans une partie d'acide sulfurique. Ici je constate, comme résultat final, un abaissement de température.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau se manifeste dans une foule de réactions. En voici une où elle est assez puissante pour engendrer de l'eau.

Lorsqu'on arrose un morceau de sucre avec l'acide sulfurique, il noircit et se charbonne au bout de quelques minutes. Le sucre ne renferme point d'eau toute formée, mais il contient, indépendamment du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les proportions nécessaires pour former de l'eau. Celle-ci prend donc naissance sous l'influence de l'acide sulfurique, et il reste une matière charbonneuse.

Cette eau, que l'acide sulfurique absorbe avec tant d'énergie, joue sans doute, en s'unissant à l'acide, un rôle analogue à l'eau de cristallisation que certains sels anhydres peuvent fixer. En effet, lorsqu'on expose à une température voisine de 0° de l'acide sulfurique, auquel on a ajouté 18,3 pour 100 de son poids d'eau, on voit se former de gros cristaux prismatiques qui se maintiennent solides jusqu'à + 7° ou + 8°. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule

$$H^2SO^4 + H^2O$$

Ils constituent un acide sulfurique bihydraté, car ils résultent de la fixation de 2 molécules d'eau sur 1 molécule d'anhydride sulfurique.

L'acide sulfurique le plus concentré possible marque 66° au pèse-acide de Baumé.

Il constitue un acide bibasique, c'est-à-dire qu'il renferme 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. Cet échange d'atomes a lieu lorsqu'on traite l'acide sulfurique par un hydrate tel que la potasse, ou par un oxyde comme l'oxyde de plomb.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2KHO} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4} + 2H^2O$$

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Oxyde de plomb.}}{\overset{\prime\prime}{Pb}O} = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{\overset{\prime\prime}{Pb}SO^4} + H^2O$$

En saturant la potasse ou l'hydrate de potassium, l'acide sulfurique se convertit en sulfate de potassium, et l'on voit que 2 atomes de potassium remplacent dans ce sel les 2 atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique. Dans le cas de l'oxyde plombique, au contraire, cette saturation, qui n'est qu'une double décomposition, s'accomplit de telle sorte qu'un seul atome de plomb remplace les 2 atomes d'hydrogène. On exprime ce fait en disant que le métal plomb est *diatomique* et on le marque dans la formule par les accents ″ superposés au symbole du plomb.

On reconnaît l'acide sulfurique aux réactions suivantes :

Il forme dans la solution des sels barytiques, un précipité pulvérulent blanc, insoluble dans l'acide azotique froid ou bouillant. C'est du sulfate barytique. Ce sulfate se convertit en sulfure lorsqu'on le calcine au rouge blanc, après l'avoir mêlé avec un excès de charbon.

$$\underset{\text{Sulfate barytique.}}{BaSO^4} + 4C = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{4CO} + \underset{\text{Sulfure de barium.}}{BaS}$$

On reconnaît le sulfure de barium en l'arrosant avec de l'acide chlorhydrique : il dégage de l'hydrogène sulfuré.

ACIDE SULFURIQUE FUMANT

On peut l'envisager comme une combinaison d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique.

$$H^2SO^4 + SO^3 = H^2S^2O^7$$

C'est un liquide oléagineux, légèrement coloré en brun. Il se prend à 0° en une masse cristalline feuilletée. Il répand à l'air des fumées blanches. Chauffé, il se dédouble en anhydride sulfurique et en acide sulfurique ordinaire.

On l'obtient dans les arts par la distillation du sulfate ferreux, préalablement transformé par le grillage en sous-sulfate ferrique.

Ce sous-sulfate, calciné dans des cornues de grès, abandonne de l'acide sulfurique anhydre lorsqu'il est parfaitement sec; mais comme il est difficile de le priver entièrement d'eau, il en résulte que les vapeurs d'acide anhydre sont mêlées avec celles de l'acide hydraté. On les condense dans des récipients refroidis. Le résidu de la distillation constitue le colcothar ou oxyde ferrique Fe^2O^3.

ACIDE HYPOSULFUREUX OU SULFOSULFURIQUE

$$H^2S^2O^3 = H^2S\left\{\begin{matrix}O^3\\S\end{matrix}\right.$$

On ne le connaît pas à l'état libre. Lorsqu'on traite par l'acide sulfurique l'hyposulfite de sodium, l'acide hyposulfureux mis en liberté se dédouble en acide sulfureux et en soufre.

$$\underset{\text{Hyposulfite sodique.}}{Na^2S^2O^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Sulfate sodique.}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Acide sulfureux.}}{H^2SO^3} + S$$

L'hyposulfite sodique prend naissance lorsqu'on fait bouillir du soufre avec du sulfite de sodium.

$$\underset{\text{Sulfite sodique.}}{Na^2SO^3} + S = \underset{\text{Hyposulfite sodique.}}{Na^2S(O^3S)}$$

ACIDE HYPOSULFURIQUE
$H^2S^2O^6$

Si l'acide sulfurique fumant représente une combinaison d'acide sulfurique et d'anhydride sulfurique, l'acide hyposulfurique peut être envisagé comme résultant de l'union de l'acide sulfurique avec l'anhydride sulfureux.

H^2SO^4,SO^3 acide sulfurique fumant.
H^2SO^4,SO^2 acide hyposulfurique.

Ce dernier acide se dédouble, en effet, par l'ébullition en acide sulfurique et en gaz sulfureux.

A l'état de pureté c'est un liquide sirupeux, très-acide, d'une densité de 1,347.

On le prépare à l'aide de l'hyposulfate manganeux, qui prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz sulfureux dans de l'eau froide tenant en suspension du bioxyde de manganèse.

$$\underset{\text{Gaz sulfureux.}}{2SO^2} + \underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} = \underset{\text{Hyposulfate manganeux.}}{MnS^2O^6}$$

CHLORE

Densité rapportée à l'air	2.44
Densité rapportée à l'hydrogène	35,5
Poids atomique (poids de 1 volume)	35,5
Poids de la molécule Cl Cl (poids de 2 volumes)	71

Découvert par Scheele en 1774, reconnu comme corps simple par Gay-Lussac et Thénard en 1809, par H. Davy en 1810.

Préparation. — On introduit dans un ballon 1 partie de peroxyde de manganèse réduit en poudre fine et on ajoute 6 parties d'acide chlorhydrique du commerce. La réaction commence à froid et donne lieu à un dégagement de gaz chlore, qu'on recueille dans des flacons remplis d'eau ou mieux d'eau salée. Dès que le dégagement de gaz se ralentit, on chauffe doucement.

Veut-on préparer du chlore sec? On dirige le gaz, préalablement lavé, dans un tube horizontal renfermant des fragments de chlorure de calcium, et de là, au moyen d'un tube recourbé à angle droit, dans un flacon sec. Le chlore, plus dense que l'air,

chasse peu à peu celui-ci et finit par remplir le flacon tout entier (*fig.* 38). On reconnait qu'il en est ainsi lorsque ce dernier a pris dans toute sa hauteur une teinte jaune.

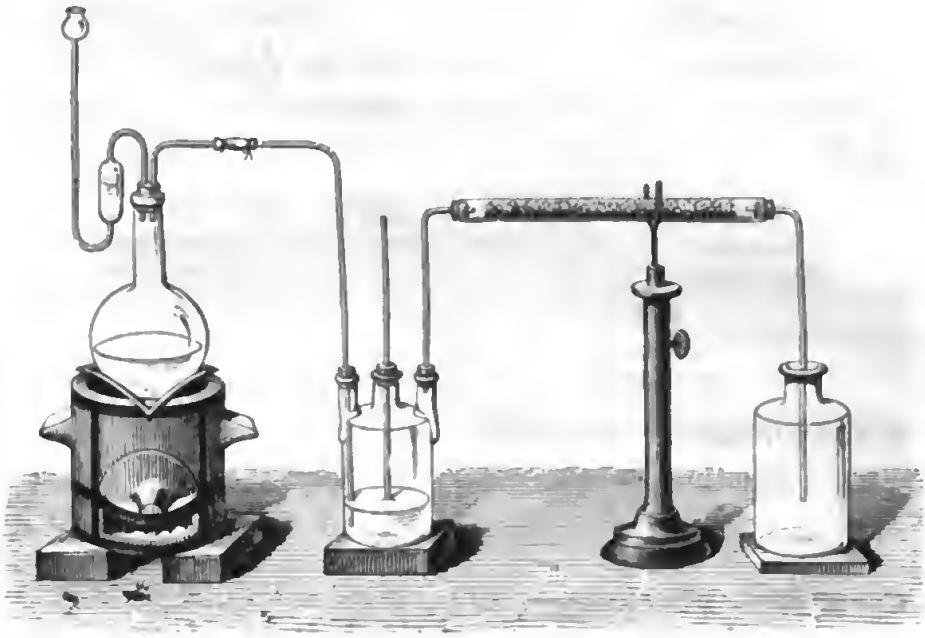


Fig. 38.

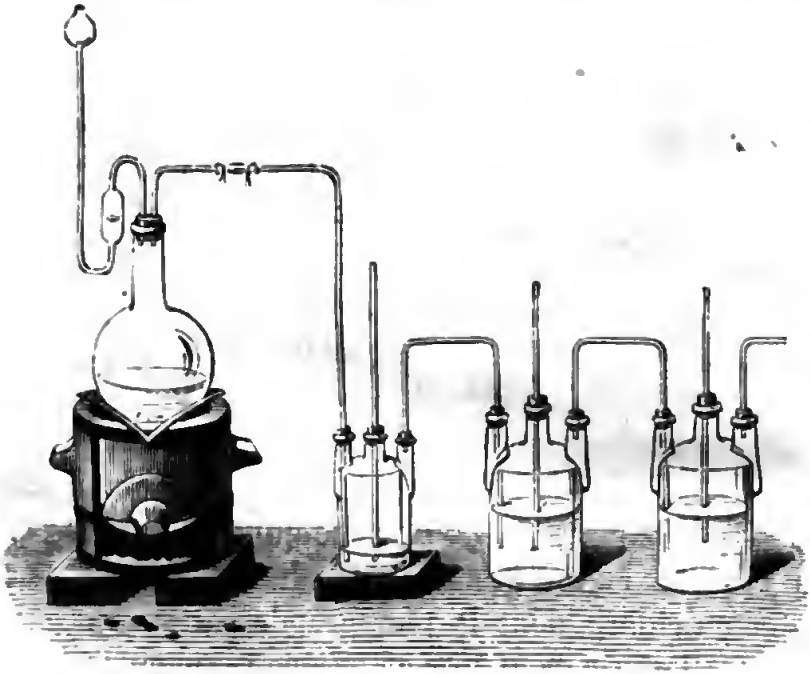


Fig. 39.

S'agit-il de préparer une solution de chlore dans l'eau? On di-

Digitized by Google

rige le gaz dans plusieurs flacons de Woulf renfermant de l'eau, et dont le premier sert à laver le gaz (*fig.* 39).

Dans la réaction qui donne naissance au chlore, le peroxyde et l'acide chlorhydrique échangent leurs éléments. Il se forme de l'eau, et le perchlorure correspondant au peroxyde, n'existant pas ou étant fort peu stable, se dédouble en chlorure manganeux et en chlore.

$$\underset{\text{Bioxyde de manganese.}}{MnO^2} + 4HCl = 2H^2O + \underset{\text{Tétrachlorure de manganèse.}}{MnCl^4}$$

$$\underset{\text{Tétrachlorure de manganèse.}}{MnCl^4} = \underset{\text{Chlorure manganeux.}}{MnCl^2} + Cl^2$$

Si l'on élimine le terme $MnCl^4$, la réaction définitive est exprimée par l'équation

$$MnO^2 + 4HCl = 2H^2O + MnCl^2 + Cl^2$$

Propriétés physiques. — Le chlore est un gaz jaune verdâtre, doué d'une odeur forte et très-irritante. Un litre de ce gaz pèse $3^{gr},16$.

Le chlore est coercible et peut être liquéfié à + 15°, par une pression de 4 atmosphères. On réalise facilement cette liquéfaction en opérant de la manière suivante :

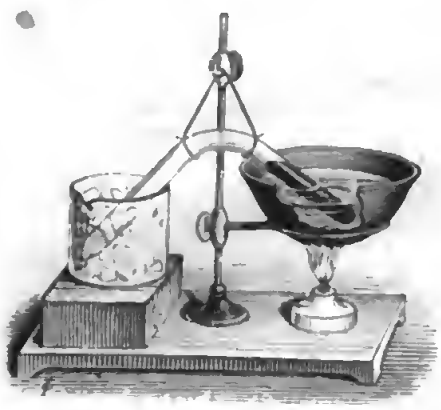


Fig. 40.

Dans un tube en verre épais, fermé à un bout et coudé au milieu, on introduit des cristaux d'hydrate de chlore, puis on ferme l'autre bout à la lampe (*fig.* 40).

On chauffe au bain-marie la branche qui renferme les cristaux et l'on refroidit l'autre branche. L'hydrate de chlore se change en eau et en chlore, dont la plus grande partie se dégage et se réduit, sous l'effort de sa propre pression, en un liquide jaune foncé qui se rassemble dans le bout refroidi.

Propriétés chimiques. — Le chlore est doué d'affinités

puissantes. Il s'unit directement à la plupart des corps simples, et cette union s'accomplit souvent avec une telle énergie, qu'il en résulte un dégagement de chaleur lumineuse.

Dans un flacon rempli de chlore sec, je projette de l'arsenic ou de l'antimoine en poudre. Les parcelles noires de ces corps simples deviennent de vives étincelles au moment où elles tombent dans l'atmosphère du flacon. D'épaisses fumées blanches remplissent celui-ci, et, débordant, s'élèvent dans l'air. Il se forme du chlorure d'arsenic ou du chlorure d'antimoine.

Si l'on plonge dans une atmosphère de chlore sec un morceau de phosphore déposé dans une petite capsule, il s'enflamme spontanément, et les parois du flacon se recouvrent bientôt d'un dépôt jaunâtre et cristallin ; c'est du perchlorure de phosphore, $PhCl^5$.

Mais la puissance chimique du chlore se manifeste surtout dans son action sur l'hydrogène et les composés hydrogénés.

Si l'on fait un mélange à volumes égaux d'hydrogène et de chlore, et qu'on en approche une bougie allumée, la combinaison des deux corps s'accomplit instantanément et avec explosion. Il suffit d'exposer un tel mélange à l'action directe des rayons solaires pour qu'il détone avec violence, et l'on peut remplacer, dans cette curieuse expérience, la lumière solaire par la flamme du magnésium ou par celle du sulfure de carbone.

Telle est l'affinité du chlore pour l'hydrogène qu'il décompose tous les corps hydrogénés, à l'exception des acides chlorhydrique et fluorhydrique. Dissous dans l'eau, il décompose lentement ce liquide sous l'influence des rayons solaires, en s'emparant de l'hydrogène et en mettant l'oxygène en liberté.

Qu'on renverse sur une cuve une éprouvette remplie d'eau chlorée, et qu'on l'expose à l'insolation directe, on verra de petites bulles traverser le liquide et se rassembler au sommet de l'éprouvette : c'est de l'oxygène.

A la température rouge, la vapeur d'eau est rapidement décomposée par le chlore (page 75). L'hydrogène sulfuré lui cède son hydrogène à la température ordinaire.

Toutes les matières organiques renferment de l'hydrogène ;

aussi sont-elles généralement modifiées, souvent détruites par le chlore. Les matières colorantes d'origine organique sont décolorées.

En versant une solution de chlore dans la teinture de tournesol, dans du sulfate d'indigo, dans de l'encre, je vois la coloration intense qui est particulière à ces matières disparaître, pour faire place à une teinte jaune ou jaune brunâtre. Cet effet est dû à la décomposition plus ou moins profonde que subissent ces matières colorantes, et dont la cause est la soustraction d'une certaine quantité d'hydrogène sous forme d'acide chlorhydrique.

Dans les arts, on tire un grand parti de ce pouvoir décolorant du chlore.

Le chlore est aussi un désinfectant efficace. Il décompose l'hydrogène sulfuré. Il détruit les matières odorantes d'origine organique, les effluves qui se forment dans les fermentations putrides, les miasmes qui se répandent quelquefois dans l'air. On l'a employé pour désinfecter les fosses d'aisances et comme moyen de purifier l'air dans certaines épidémies.

En résumé, les propriétés décolorantes et désinfectantes du chlore sont dues à la même cause : sa puissante affinité pour l'hydrogène.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

HCl

Densité rapportée à l'air.	1,247
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume).	18,0
Poids de la molécule HCl (poids de 2 volumes).	36,5

Il existe dans les produits gazeux qui se dégagent des volcans.

Préparation. — On introduit des fragments de sel marin préalablement fondu dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement, et on y ajoute de l'acide sulfurique concentré. Il se dégage du gaz chlorhydrique, qu'on recueille sur le mercure, et il reste dans le ballon du sulfate acide de sodium.

$$H^2SO^4 + NaCl = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO^4 + HCl$$

Acide sulfurique.	Chlorure de sodium.	Sulfate acide de sodium.	Acide chlorhydrique.

Dans les arts, cette opération se pratique dans des cylindres de fonte A (*fig.* 41) ou dans des fours, à une température très-élevée. Dans ces conditions, il se forme, par l'action d'une molécule d'acide sulfurique sur deux molécules de chlorure de sodium, du sulfate neutre de sodium.

$$H^2SO^4 + 2NaCl = \underset{\text{Sulfate de sodium.}}{Na^2SO^4} + 2HCl$$

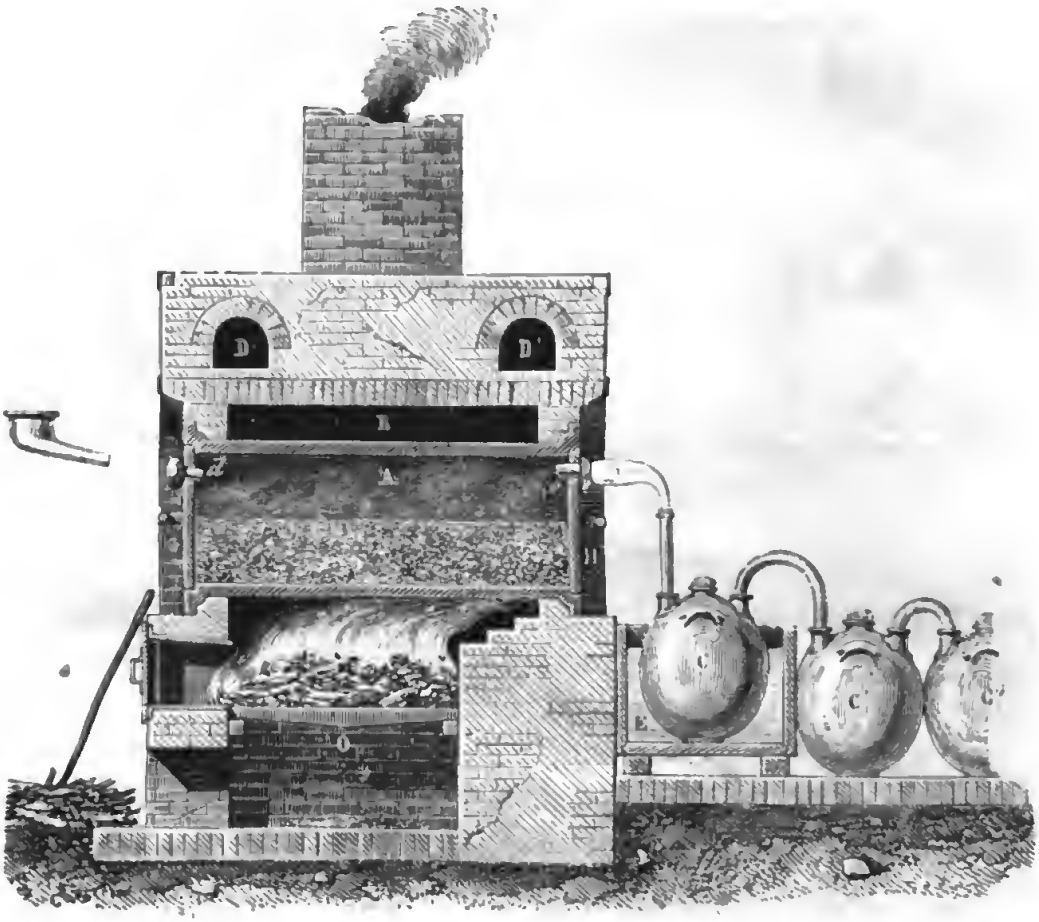


Fig. 41.

Le gaz chlorhydrique qui se dégage est dirigé dans des bonbonnes en grès C, C', C'' qui contiennent de l'eau. Il s'y dissout et donne l'acide chlorhydrique du commerce, qui doit marquer 22° à l'aréomètre de Baumé.

Dans les laboratoires, on prépare la solution d'acide chlorhydrique en dirigeant le gaz dans une série de flacons de Woulf

(*fig.* 42) entourés d'eau froide, et dont le premier sert à laver le gaz.

Composition de l'acide chlorhydrique. — On la déduit des expériences suivantes :

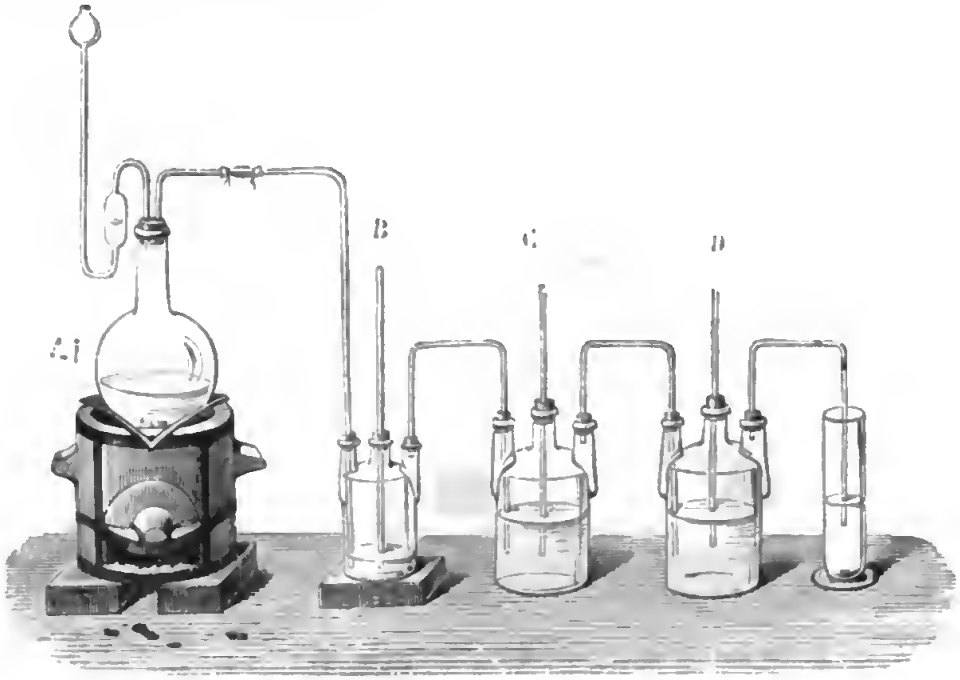


Fig. 42.

1° On remplit de chlore sec un flacon dont le col est usé à l'émeri (*fig.* 43) ; on remplit d'hydrogène sec un ballon de même capacité, et dont le col, pareillement usé à l'émeri, s'engage dans le col du flacon de manière à le fermer hermétiquement. Les deux vases étant ainsi réunis, on les abandonne pendant quelque temps à la lumière diffuse ; les gaz se mêlent et se combinent lentement. Pour achever la combinaison, on expose l'appareil aux rayons solaires. Lorsque la teinte du chlore a entièrement disparu, on sépare les deux vases sous la cuve à mercure, et on reconnait que le volume n'a pas changé. Le chlore et l'hydrogène ont

Fig. 43.

disparu tous deux pour former du gaz chlorhydrique, qui occupe exactement un volume égal à celui des deux gaz. 2 volumes de gaz chlorhydrique renferment donc 1 vol. de chlore et 1 vol. d'hydrogène, et, si l'on ajoute le poids de 1 vol. d'hydrogène (sa densité prise pour unité) au poids de 1 vol. de chlore (sa densité rapportée à celle de l'hydrogène), on obtient le poids de 2 vol. d'acide chlorhydrique; et nous savons que ce poids représente le poids de la molécule.

	RAPPORTÉS A L'HYDROGÈNE	RAPPORTÉS A L'AIR
Poids de 1 volume d'hydrogène. . . .	1	0,0693
Poids de 1 volume de chlore.	35,5	2,44
Poids de 2 vol. d'acide chlorhydrique..	36,5	2,5093

2° Dans une cloche courbe (*fig.* 44) on fait passer 2 volumes de gaz chlorhydrique, puis on y introduit un globule de potassium et l'on chauffe avec une lampe à alcool. Le potassium s'empare du chlore et met l'hydrogène en liberté. Après le refroidissement, il reste 1 vol. d'hydrogène.

Fig. 44.

Cette seconde expérience vérifie la première. Toutes deux prouvent que le chlore et l'hydrogène s'unissent à volumes égaux et sans condensation pour former du gaz chlorhydrique. Un volume de celui-ci renferme donc la matière pondérable qui existait dans $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et dans $\frac{1}{2}$ volume de chlore, et l'on serait ainsi conduit à admettre que les atomes de chlore et d'hydrogène se coupent en deux lorsqu'ils se combinent pour former de l'acide chlorhydrique. Mais une telle supposition serait contraire à l'idée des atomes, qui représentent les plus petites quantités de matière capables d'exister dans une combinaison. Il est donc plus naturel de penser que ce sont 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène qui interviennent pour former du gaz chlorhydrique.

Digitized by Google

2 volumes de chlore renferment 2 atomes qui constituent une molécule de chlore. De même 2 volumes d'hydrogène renferment 2 atomes qui constituent une molécule d'hydrogène.

Cl	Cl

2 volumes de chlore
(ClCl = 1 molécule.)

H	H

2 volumes d'hydrogène
(HH = 1 molécule.)

Ce sont ces molécules qui se coupent en deux lorsque le chlore se combine avec l'hydrogène : elles échangent leurs atomes, et de cet échange, qui est une double décomposition, résultent 2 molécules d'acide chlorhydrique, occupant exactement le même volume que les deux molécules des gaz simples.

Cl	Cl	+	H	H	=	H	Cl	+	H	Cl

2 vol. de chlore. — 2 vol. d'hydrogène. — 2 vol. d'acide chlorhydrique. — 2 vol. d'acide chlorhydrique.

Nous retrouvons ici cette notion que certains corps simples sont formés à l'état libre de deux atomes de la même espèce unis dans une seule et même molécule. La force qui les unit n'est point différente de la force chimique. C'est l'affinité qui unit le chlore au chlore dans la molécule du chlore libre, l'hydrogène à l'hydrogène dans celle de l'hydrogène libre. La première est du chlorure de chlore, la seconde de l'hydrure d'hydrogène (Gerhardt). Lorsque les deux molécules viennent à se rencontrer, l'affinité prépondérante du chlore pour l'hydrogène l'emporte et donne lieu à un échange, à une double décomposition.

$$Cl\,\boxed{Cl + H}\,H = ClH + ClH$$

A l'état de liberté, le chlore et l'hydrogène sont donc de véritables composés, mais formés de deux atomes de même espèce : cette idée s'applique aussi au brome et à l'iode.

Propriétés physiques. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, d'une odeur piquante. Il répand à l'air d'épaisses fu-

mées blanches, en condensant l'humidité atmosphérique. Sous une pression de 40 atmosphères, il se liquéfie.

C'est un des gaz les plus solubles dans l'eau. Voici une expérience qui le prouve.

Je plonge dans l'eau une éprouvette de gaz chlorhydrique reposant sur une soucoupe; une nappe de mercure couvre celle-ci et isole le gaz. Par un mouvement rapide, j'abaisse la soucoupe; aussitôt l'eau s'élance dans l'éprouvette, comme elle ferait dans le vide. L'expérience exige quelques précautions, car le choc de la colonne d'eau détermine souvent la rupture du vase.

Un volume d'eau peut absorber, à 0°,500 vol. de gaz chlorhydrique, à la température ordinaire 480 vol. En dissolvant le gaz chlorhydrique, l'eau s'échauffe et augmente de volume. La solution saturée à froid possède une densité de 1,21 et renferme en dissolution 42,4 pour 100 de son poids de gaz sec. C'est un liquide incolore qui répand à l'air des vapeurs blanches. Lorsqu'on le chauffe, il perd une partie notable du gaz qu'il tient en dissolution; mais ce gaz ne se dégage pas en totalité, et, dès que la température a atteint 110°, le liquide passe tout entier à la distillation. On recueille dans le récipient de l'acide chlorhydrique dilué, qui possède une densité de 1,10 (Bineau).

Propriétés chimiques. — L'acide chlorhydrique est un acide énergique. Il rougit fortement la teinture de tournesol. Indécomposable par la chaleur, il est décomposé en partie, par une série d'étincelles électriques, en chlore et en hydrogène. Tous les métaux qui décomposent l'eau décomposent l'acide chlorhydrique, avec dégagement d'hydrogène et formation d'un chlorure. Tels sont le zinc (p. 50), le fer, l'aluminium, l'étain.

L'acide chlorhydrique décompose les hydrates et les oxydes métalliques avec formation d'eau et de chlorures.

Dans une solution concentrée de potasse caustique, je verse de l'acide chlorhydrique par petites portions. Le liquide s'échauffe et laisse déposer une poudre cristalline de chlorure de potassium.

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{KHO} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + \underset{\text{Eau.}}{HHO}$$

L'acide chlorhydrique est donc un véritable acide, bien qu'il ne renferme point d'oxygène, et il est acide, parce qu'il renferme un atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un atome de métal. Dans son action sur la potasse, il ressemble à l'acide azotique qui renferme, lui aussi, un atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un atome de métal

$$\underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^5} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{KHO} = \underset{\text{Azotate de potassium.}}{KAzO^5} + \underset{\text{Eau.}}{HHO}$$

On le voit, les acides sont des composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène, uni à un atome ou à un groupe d'atomes fortement électro-négatif, peut être échangé facilement contre un métal.

Dans l'acide azotique $H(AzO^5)$, le groupe AzO^5 joue le rôle du chlore dans l'acide chlorhydrique ; comme lui, il rend l'hydrogène remplaçable par un métal.

L'action de l'acide chlorhydrique sur les oxydes anhydres est analogue à celle qu'il exerce sur les hydrates.

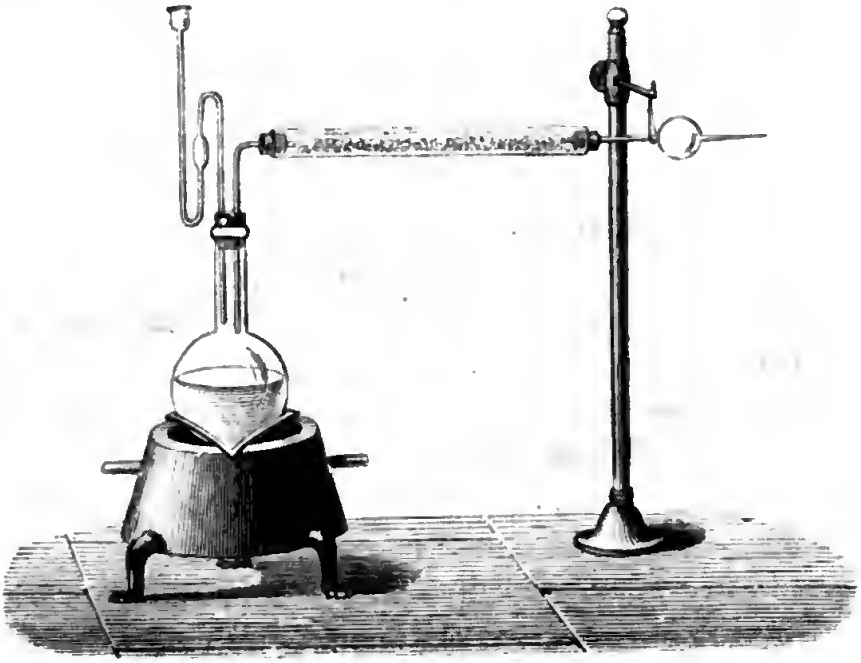


Fig. 45.

Dans un tube renfermant de l'oxyde mercurique (*fig.* 45),

on fait passer du gaz chlorhydrique, et l'on voit l'oxyde se convertir, en s'échauffant, en une poudre blanche, qui est du chlorure mercurique. En même temps, il se forme de l'eau que l'on peut recueillir dans la boule.

$$\underset{\text{Oxyde mercurique.}}{HgO} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Chlorure mercurique.}}{HgCl^2} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE

Ils sont anhydres ou hydratés.

Les anhydrides du chlore sont les suivants :

Anhydride hypochloreux.	Cl^2O
Anhydride chloreux.	Cl^2O^3
Peroxyde de chlore.	Cl^2O^4

Les acides du chlore sont au nombre de quatre, savoir :

Acide hypochloreux.	$HClO$
Acide chloreux.	$HClO^2$
Acide chlorique.	$HClO^3$
Acide perchlorique.	$HClO^4$

ANHYDRIDE ET ACIDE HYPOCHLOREUX

Pour préparer l'anhydride hypochloreux (*fig.* 46), on fait passer un courant de chlore sec sur de l'oxyde mercurique (*). On place cet oxyde dans un long tube qu'on a soin d'entourer d'eau froide et l'on condense le gaz hypochloreux dans un matras à long col entouré d'un mélange réfrigérant.

$$\underset{\text{Oxyde mercurique.}}{HgO} + \underset{\text{Chlore (2 molécules.)}}{2Cl^2} = \underset{\text{Chlorure mercurique.}}{Cl^2Hg} + \underset{\text{Anhydride hypochloreux.}}{Cl^2O}$$

L'anhydride hypochloreux se condense sous forme d'un liquide rouge brun, bouillant à 20°. Au-dessus de cette température, il

(*) On obtient cet oxyde en précipitant une solution de chlorure mercurique (sublimé corrosif) par la potasse, lavant et séchant le précipité et le chauffant ensuite à 300°.

constitue une vapeur jaune rougeâtre, dont la densité est égale à 2,977, si on la rapporte à l'air, à 43, si on la rapporte à l'hydrogène. 2 volumes de cette vapeur renferment 2 volumes de chlore et un volume d'oxygène. La formule Cl^2O représente cette composition.

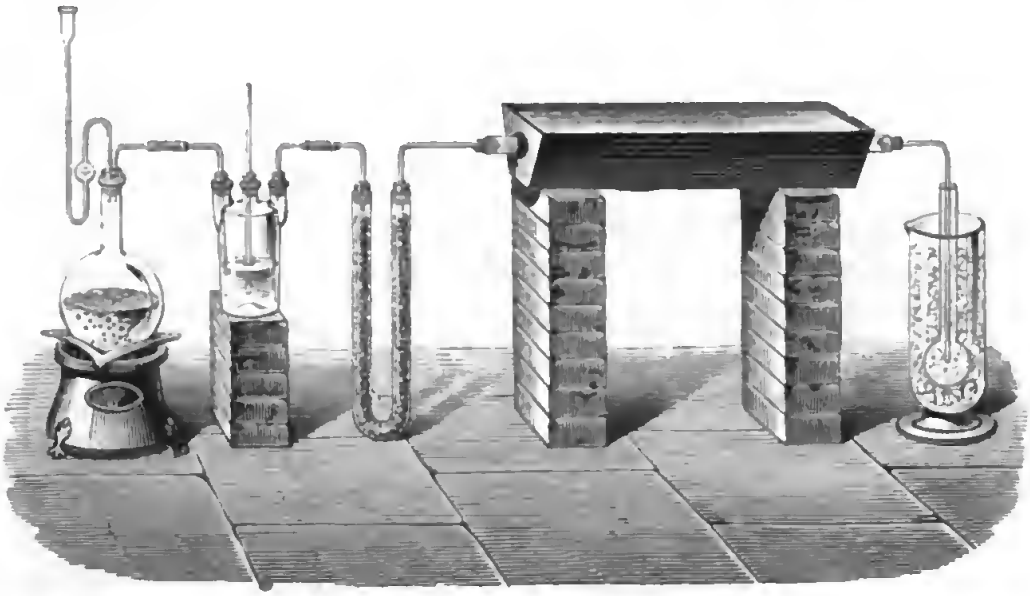


Fig. 46.

L'anhydride hypochloreux est un corps dangereux, qui ne se conserve pas au delà de quelques heures sans se décomposer spontanément; sa vapeur fait souvent explosion.

En se combinant avec l'eau il forme l'acide hypochloreux. Je verse ce liquide rouge, qui est de l'anhydride hypochloreux, dans de l'eau froide : il s'y dissout en formant de l'acide hypochloreux.

$$\left.\begin{matrix}\boxed{Cl}\\ Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}\boxed{H}\\ H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\ Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Anhydride hypochloreux. Eau. 2 molécules d'acide hypochloreux.

On voit que l'eau et l'anhydride hypochloreux se convertissent réciproquement en acide hypochloreux, et que cette transformation s'opère par la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène dans l'eau, et d'un atome d'hydrogène à un atome de chlore dans l'anhydride hypochloreux. On voit aussi

que ces trois corps possèdent la même constitution moléculaire. Tous renferment un atome d'oxygène uni à deux autres atomes. On exprime cette analogie de constitution en disant que ces corps appartiennent au même type que l'eau.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}O \qquad \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$$

Eau. — Acide hypochloreux. — Anhydride hypochloreux.

Préparation de l'acide hypochloreux. — 1° On introduit dans des flacons remplis de gaz chlore, de l'oxyde de mercure délayé dans l'eau et on agite. L'eau se charge d'acide hypochloreux et de chlorure mercurique (Balard).

2° On fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de chaux récemment précipité. Celui-ci se dissout. Il se dégage de l'acide carbonique, et l'eau se charge d'acide hypochloreux. On distille et l'on reçoit l'acide, qui passe avec de l'eau, dans un récipient refroidi (Williamson).

$$\underset{\text{Carbonate de chaux.}}{CaO,CO^2} + \underset{\text{Chlore.}}{2Cl^2} + H^2O = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Chlorure calcique.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2HClO}$$

Propriétés de l'acide hypochloreux. — L'acide hypochloreux concentré est un liquide jaune foncé, qui exhale une forte odeur d'eau de Javel. Il est très-caustique et détruit rapidement la peau. Il est doué d'un pouvoir décolorant très-intense et exactement double de celui qu'exercerait le chlore qu'il renferme. L'acide chlorhydrique le décompose en chlore et en eau.

$$\underset{\text{Acide hypochloreux.}}{HClO} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Chlore libre.}}{ClCl} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

ANHYDRIDE CHLOREUX
Cl^2O^3

Il se forme, lorsqu'on décompose le chlorate de potassium par de l'acide azotique étendu, en présence d'un corps capable d'attirer de l'oxygène tel que l'acide arsénieux. A une douce

chaleur, il se dégage un gaz jaune verdâtre, qu'un froid de — 20° est incapable de liquéfier.

Ce gaz est fort peu stable. Au-dessus de 57°, il se décompose avec explosion en chlore et en oxygène.

Il se dissout dans l'eau en formant une solution d'un jaune d'or foncé. Celle-ci renferme sans doute de l'acide chloreux, composé fort peu stable lui-même.

$$\underset{\text{Anhydride chloreux.}}{Cl^2O^3} + H^2O = \underset{\text{Acide chloreux.}}{2HClO^2}$$

PEROXYDE DE CHLORE
Cl^2O^4

Pour préparer ce composé, qui a été découvert par sir H. Davy, on fait réagir l'acide sulfurique concentré sur le chlorate de potassium fondu. Ce sel est pulvérisé finement et ajouté par petites portions à l'acide sulfurique refroidi à — 10°. La masse pâteuse est ensuite introduite dans un petit tube muni d'un tube de dégagement (*fig.* 47). On chauffe doucement au bain-marie, et l'on recueille le gaz qui se dégage dans des flacons remplis d'air sec qu'il déplace.

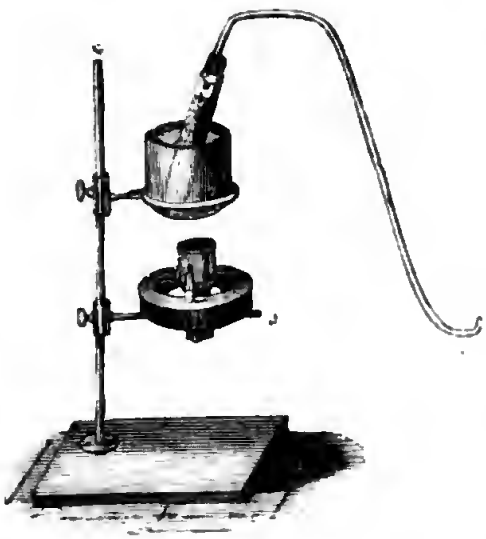


Fig. 47.

$$\underset{\text{Chlorate de potassium.}}{5KClO^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{2H^2SO^4} = \underset{\text{Perchlorate de potassium.}}{KClO^4} + \underset{\text{Sulfate acide de potassium.}}{2KHSO^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Peroxyde de chlore.}}{Cl^2O^4}$$

Le peroxyde de chlore est un gaz d'un jaune foncé, doué d'une odeur douceâtre et aromatique. A — 20°, il se condense en un liquide rouge orangé. Sa densité à l'état gazeux est égale à 33,75 (celle de l'hydrogène étant prise pour unité). Elle est anomale

et indique que le liquide Cl^2O^4, au moment où il prend la forme de gaz, se dissocie en deux molécules plus simples $ClO^2 + ClO^2$, qui occupent quatre volumes de vapeur.

$$\boxed{Cl^2\,O^4} \quad \text{se dédouble en} \quad \boxed{Cl\,O^2} + \boxed{Cl\,O^2}$$

La densité du gaz peroxyde de chlore est donc deux fois trop faible.

Si 1 volume d'hydrogène pèse.. . . .	1
1 volume de Cl^2O^4 devrait peser. .	67,5
Mais il ne pèse que.	33,75

Ce qui prouve que Cl^2O^4 occupent, à l'état de gaz, quatre volumes au lieu de deux.

En effet, ces quatre volumes de Cl^2O^4 renferment :

2 volumes de chlore qui pèsent. . .	$2 \times 35,5 =$	71
4 volumes d'oxygène qui pèsent. . .	$4 \times 16 =$	64
Poids de 4 volumes de peroxyde de chlore.		135
Poids de 1 volume ou densité rapportée à l'hydrogène.	$\frac{135}{4} =$	33,75

Le peroxyde de chlore est un corps dangereux. Il détone quelquefois spontanément en produisant des explosions violentes.

Il est soluble dans l'eau. Pour préparer cette solution, on fait chauffer au bain-marie un mélange de parties égales d'acide oxalique et de chlorate de potassium. Il se dégage de l'acide carbonique et de l'oxyde de chlore qu'on dirige dans l'eau.

Le peroxyde de chlore est absorbé par les solutions alcalines avec formation de chlorate et de chlorite.

$$\underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2KHO} + \underset{\text{Peroxyde de chlore.}}{Cl^2O^4} = \underset{\text{Chlorate de potassium}}{KClO^3} + \underset{\text{Chlorite de potassium.}}{KClO^2} + H^2O.$$

ACIDE CHLORIQUE
$HClO^3$

Cet acide prend naissance par la décomposition spontanée des solutions des acides hypochloreux et chloreux et du peroxyde de chlore.

On le prépare en traitant le chlorate de barium par l'acide sulfurique dilué. Il se précipite du sulfate de barium qu'on sépare par le filtre. La solution qui renferme l'acide chlorique est concentrée par l'évaporation dans le vide.

L'acide chlorique est un liquide sirupeux ordinairement coloré en jaune. Il est peu stable. A 40° il commence à se décomposer, et à une température plus élevée, il se dédouble en acide perchlorique, chlore, oxygène et eau. Il est doué de propriétés oxydantes extrêmement énergiques. A l'état concentré il enflamme immédiatement le soufre, le phosphore, l'alcool, le papier. Il oxyde énergiquement les acides sulfureux, phosphureux, l'hydrogène sulfuré. Il réagit sur l'acide chlorhydrique en formant de l'eau et du chlore.

$$\underset{\text{Acide chlorique.}}{HClO^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{5HCl} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Chlore.}}{3Cl^2}$$

ACIDE PERCHLORIQUE
$HClO^4$

De tous les acides du chlore c'est le plus riche en oxygène et, chose curieuse, le plus stable.

Pour le préparer, on peut distiller le perchlorate de potassium avec de l'acide sulfurique concentré.

M. Roscoe obtient l'acide perchlorique en distillant l'acide chlorique. On peut préparer ce dernier en décomposant une solution de chlorate de potassium par l'acide hydrofluosilicique (*voir* ce composé). On sépare par le filtre le fluosilicate de potassium insoluble, et l'on concentre la liqueur filtrée jusqu'à

ce qu'on voie apparaître des vapeurs blanches, puis on la distille. On rectifie le produit, après l'avoir débarrassé du chlore formé en même temps, et de l'acide sulfurique entraîné.

L'acide perchlorique ainsi obtenu constitue une liqueur incolore, dense, oléagineuse, ressemblant à l'acide sulfurique concentré. Il renferme encore de l'eau. Pour la lui enlever, on le distille avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré. Il passe (vers 100°) d'épaisses vapeurs qui se condensent en un liquide jaune, très-mobile : c'est l'acide perchlorique $HClO^4$. La température s'élève ensuite, et à 200° il passe un liquide qui se prend en une masse cristalline, après le refroidissement. Ces cristaux sont un hydrate $HClO^4 + H^2O$.

L'acide perchlorique pur ou normal possède une densité de 1,782 à 15°,5. Mis en contact avec l'eau il s'y combine en produisant un sifflement. Telle est l'énergie de ses propriétés comburantes qu'il fait explosion au contact du papier, du bois, du charbon de bois. On peut le mélanger avec l'alcool, mais il fait explosion avec l'éther. On ne peut point le distiller. L'hydrate $HClO^4 + H^2O$ fond entre 50 et 51°.

CHLORURES DE SOUFRE

Lorsqu'on fait arriver du chlore sec sur du soufre chauffé dans une cornue, il passe dans le récipient un liquide jaune, fumant à l'air, doué d'une odeur à la fois irritante et fétide. C'est le chlorure de soufre S^2Cl^2. Pour qu'il se forme, il est nécessaire que le soufre soit maintenu en excès, et qu'on interrompe l'opération avant qu'il ait disparu. On purifie le produit en le rectifiant et en recueillant ce qui passe à 139°.

Lorsqu'on fait passer pendant plusieurs heures un courant de chlore sec à travers du chlorure de soufre (sous-chlorure) on voit la couleur jaune de celui-ci passer au rouge foncé. Le liquide obtenu est mobile, répand des fumées à l'air et laisse continuellement dégager du chlore. On ne peut le distiller sans qu'il se décompose en perdant du chlore Le produit qui passe est d'abord rouge; il prend ensuite une couleur plus claire et lorsque

la température a atteint 139°, il ne reste que du sous-chlorure S^2Cl^2.

Le liquide rouge possède une composition qui répond à la formule S^2Cl^4. M. Carius le regarde comme un mélange de sous-chlorure avec un chlorure SCl^4 correspondant au gaz sulfureux.

SO^2 anhydride sulfureux.
SCl^4 chloride sulfureux.

BROME

Densité de vapeur rapportée à l'air..	3,323	
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène..	77,9	(soit 80)
Poids de l'atome Br. (poids de 1 volume).	80	
Poids de la molécule Br Br (poids de 2 volumes	160	

Découvert par M. Balard en 1826.

Préparation. — On obtient le brome en décomposant le bromure de potassium par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

L'opération s'effectue dans une cornue tubulée que l'on chauffe dans un bain de sable; on adapte à la cornue une allonge et un récipient refroidi, dans lequel le brome se condense.

Dans les arts on tire parti, pour la préparation du brome, des eaux-mères des soudes de varech, dont on a déjà extrait l'iode.

Propriétés. — Le brome est un liquide rouge foncé qui se solidifie à — 7°,3. Il bout à 63° et émet, à la température ordinaire, des vapeurs rouges très-irritantes, car il possède, même à la température ordinaire, une tension de vapeur très-considérable. Mis en contact avec la peau, il la tache en jaune et la corrode immédiatement. Il se dissout dans environ 33 fois son poids d'eau à 15° et forme une solution rouge orangé. A une basse température il se combine avec l'eau pour former un hydrate cristallisé ($Br + 5H^2O$) analogue à celui que forme le chlore.

Le brome se dissout dans le sulfure de carbone, dans le chloroforme et dans l'éther.

Expérience. Dans un long tube fermé par un bout, j'introduis une solution de bromure de potassium, puis une solution de chlore de manière à le remplir presque entièrement; je mêle les deux solutions. La liqueur prend une teinte rouge orangé. J'achève ensuite de remplir le tube avec de l'éther, et, l'ayant bouché avec le doigt, je le retourne plusieurs fois. L'éther, en traversant le liquide aqueux, lui enlève tout le brome et se colore fortement en rouge.

Le brome possède pour l'hydrogène une affinité puissante, mais moins énergique que celle du chlore. Comme lui, il est doué de propriétés décolorantes énergiques.

ACIDE BROMHYDRIQUE
HBr

Densité rapportée à l'air.	2,75
Densité rapportée à l'hydrogène.	40,5
Poids de la molécule HBr.	81

Préparation. — Pour préparer ce gaz on fait réagir l'eau sur le bromure de phosphore.

$$\boxed{Ph}\left|Br^3 + \frac{H^3}{H^3}\right\}O^3 = \left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HBr$$

Bromure de phosphore. — 3 molécules d'eau. — Acide phosphoreux. — Acide bromhydrique.

Pour cela on se sert d'un tube présentant une double courbure. Dans la longue branche CD (*fig.* 48) on introduit des bâtons de phosphore que l'on a soin de séparer par des fragments de verre humide. Dans la courbure A on place du brome. Après avoir bouché une des extrémités et adapté à l'autre un tube de dégagement, on chauffe doucement le brome, de manière à le faire entrer en ébullition. La vapeur arrive au contact du phosphore et s'y combine pour former du bromure de phosphore; mais celui-ci est instantanément décomposé par l'eau et il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique. On recueille celui-ci dans des éprouvettes remplies de mercure.

Digitized by Google

Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Un litre de ce gaz pèse $3^{gr},547$.

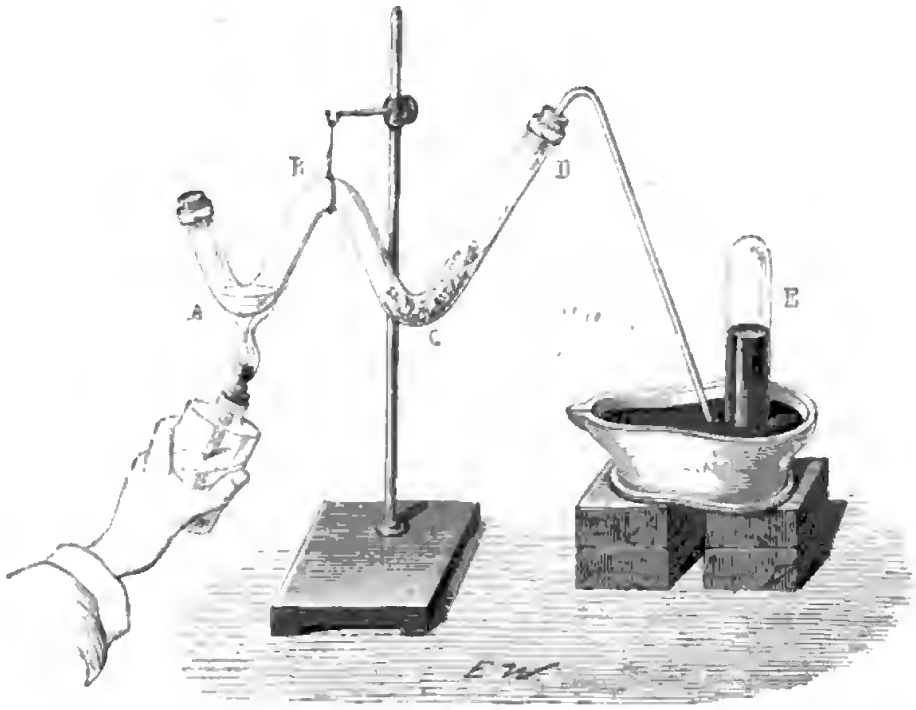


Fig. 48.

L'acide bromhydrique se liquéfie à — 73° et peut se solidifier à une plus basse température. Il est formé de volumes égaux de brome et d'hydrogène unis sans condensation. Sa composition répond, par conséquent, à celle de l'acide chlorhydrique. Il est très-soluble dans l'eau. Sa solution concentrée fume à l'air et est très-corrosive.

Le chlore décompose l'acide bromhydrique en mettant le brome en liberté.

On connaît un acide hypobromeux, $HBrO$, et un acide bromique, $HBrO^3$, qui correspondent aux acides hypochloreux et chlorique.

IODE

Densité de vapeur rapportée à l'air. 8,716
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. . . . . 125,1 (soit 127)
Poids de l'atome I (poids de 1 volume). 127
Poids de la molécule Il (poids de 2 volumes). 254
Découvert par Courtois en 1811, étudié par Gay-Lussac de 1813 à 1814.

L'iode est très-répandu dans la nature. Le règne minéral nous l'offre en combinaison avec divers métaux tels que le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium, l'argent, le mercure. Les iodures alcalins existent, en petite quantité, dans l'eau de la mer, dans un grand nombre de sources salées, dans certains sels gemmes. Le nitre du Chili renferme des traces d'iodate de soudium. Les cendres de certaines plantes marines, telles que les varechs, les fucus, constituent la source la plus abondante de l'iode.

On le retire de ces cendres en les lessivant avec de l'eau et en concentrant la solution. Celle-ci laisse déposer successivement divers sels, tels que les sulfates et chlorures de potassium et de sodium, le carbonate de sodium. L'iodure de potassium y existe en plus petite quantité que les sels précédents ; il se concentre donc dans les eaux qui les ont laissés déposer et qu'on nomme *eaux-mères des soudes de varech*.

On dirige dans ces eaux-mères un courant ménagé de chlore, tant que celui-ci met de l'iode en liberté. Ce corps se dépose sous forme d'un précipité pulvérulent noir. On évite avec soin un excès de chlore qui dissoudrait de nouveau une certaine quantité d'iode, à l'état de chlorure.

Un autre procédé consiste à mélanger les eaux-mères des soudes de varech avec de l'acide azotique ordinaire, et à chauffer légèrement la liqueur. L'iodure alcalin est décomposé par l'acide azotique : il se forme un azotate, il se dégage des vapeurs rouges et l'iode est mis en liberté.

$$\underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^5} + \underset{\text{Iodure de potassium.}}{KI} = \underset{\text{Azotate de potassium.}}{KAzO^5} + \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{AzO^2} + H^2O + I$$

On recueille le précipité d'iode, on le laisse égoutter, puis on le dessèche et on le sublime dans des cornues de grès.

On peut aussi appliquer à la préparation de l'iode le procédé qui sert à retirer le brome du bromure de potassium (p. 130). Il consiste à traiter l'iodure de potassium par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Propriétés de l'iode. — L'iode obtenu par sublimation se présente sous forme de paillettes ou de lames cristallines, à surface brillante, d'un bleu grisâtre foncé, d'une densité de 4,948 à 17°. On peut l'obtenir sous forme d'octaèdres rhomboïdaux en abandonnant à l'air une solution d'acide iodhydrique (p. 136).

L'iode fond à 107°. Il bout à environ 175°; il se volatilise sensiblement à la température ordinaire. Sa vapeur présente une teinte violette riche et intense. Un litre de cette vapeur pèse 11gr,32.

L'iode est très-peu soluble dans l'eau : celle-ci n'en prend que $\frac{1}{7000}$ en se colorant en brun clair. L'alcool et l'éther dissolvent l'iode plus abondamment, en formant des solutions brun foncé. Le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme le dissolvent en prenant une belle couleur violette.

Expérience. J'introduis dans un tube fermé par un bout, une solution très-étendue d'iodure de potassium, puis j'ajoute quelques gouttes d'eau de chlore. Celui-ci déplace l'iode et la liqueur se colore en jaune brun. Si je l'agite avec une petite quantité de chloroforme, ce liquide, enlevant l'iode à l'eau, se colorera en violet.

L'iode colore l'amidon en bleu intense. C'est là une réaction des plus sensibles et qui permet de découvrir les plus légères traces d'iode.

Expérience. J'ajoute à une décoction filtrée d'amidon quelques gouttes d'une solution étendue d'iodure de potassium, j'y laisse tomber ensuite une goutte d'eau chlorée, et je vois apparaître une belle coloration bleu foncé. Un excès de chlore l'empêcherait de se produire ou la ferait disparaître.

ACIDE IODHYDRIQUE
HI

Densité rapportée à l'air	4,443
Densité rapportée à l'hydrogène	64,1
Poids de la molécule HI	128

Pour préparer l'acide iodhydrique, on fait réagir l'iode sur le phosphore en présence de l'eau; il se forme de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique.

$$\underbrace{\boxed{Ph}\,I^3}_{\text{Triiodure de phosphore.}} + \underbrace{\left.\frac{H^3}{H^3}\right\}O^3}_{\text{3 molécules d'eau.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}Ph\\H^3\end{matrix}\right\}O^3}_{\text{Acide phosphoreux.}} + \underbrace{3HI}_{\text{Acide iodhydrique.}}$$

Dans une cornue tubulée, munie d'un bouchon de verre, et dont

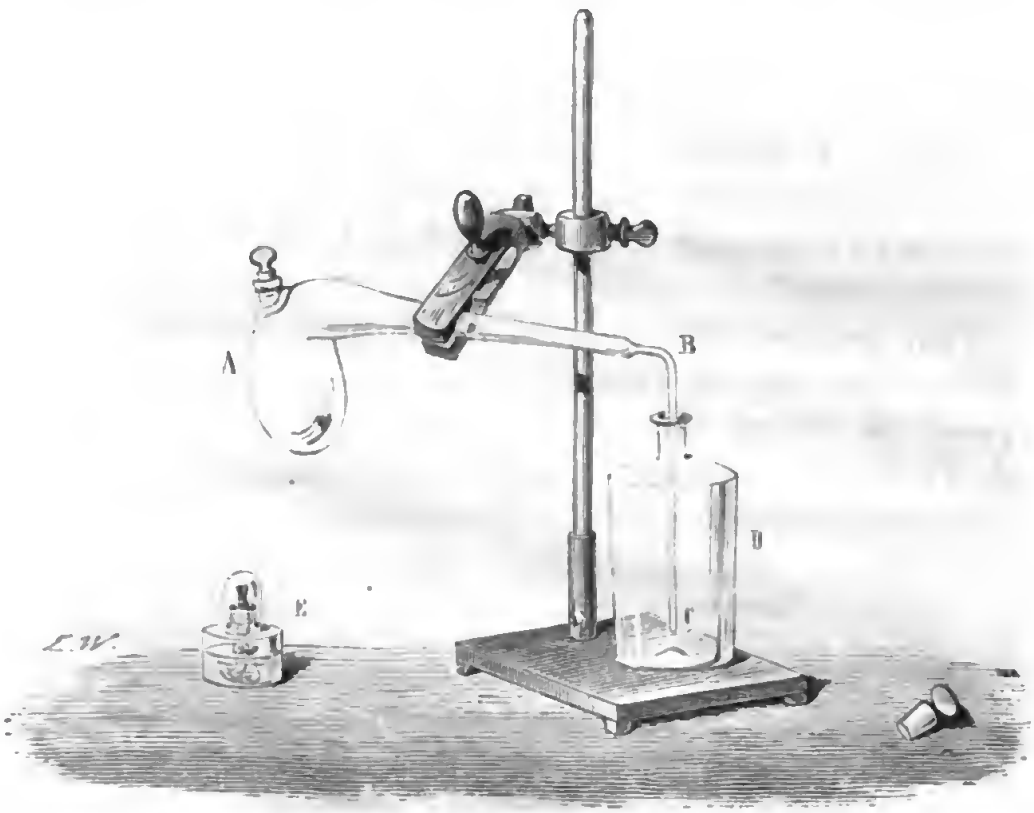


Fig. 49.

le col a été soudé à un tube de dégagement recourbé à angle droit, on introduit du phosphore amorphe en poudre (*fig.* 49).

On le recouvre d'une légère couche d'eau, puis on y ajoute de l'iode. En chauffant doucement, on obtient un courant régulier de gaz iodhydrique, qu'on fait arriver dans des flacons parfaitement secs, comme s'il s'agissait de préparer du chlore (Personne).

Propriétés de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique est un gaz incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il n'est point permanent; sous une forte pression ou par l'action d'un froid intense, il se réduit en un liquide jaunâtre qui peut même se solidifier. L'oxygène sec le décompose à une température élevée, en formant de l'eau et en mettant de l'iode en liberté.

J'approche une bougie allumée d'une éprouvette renfermant un mélange de gaz iodhydrique et d'oxygène, et je vois apparaître immédiatement de belles vapeurs violettes d'iode.

$$2HI + O = H^2O + I^2$$

Cette décomposition de l'acide iodhydrique par l'oxygène s'accomplit, à la température ordinaire, en présence de l'eau. Une solution d'acide iodhydrique, abandonnée à l'air, se colore rapidement en brun et laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux d'iode.

Pour préparer cette solution, on dirige un courant de gaz iodhydrique dans de l'eau refroidie à 0°. On peut aussi faire passer un courant de gaz sulfhydrique à travers de l'eau tenant de l'iode en suspension; celui-ci se convertit en acide iodhydrique en même temps qu'il se dépose du soufre.

$$\underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S} + \underset{\text{Iode.}}{I^2} = \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2HI} + \underset{\text{Soufre.}}{S}$$

La solution saturée d'acide iodhydrique est un liquide très-dense qui répand à l'air d'abondantes fumées. Récemment préparée, elle est incolore; chauffée, elle perd une portion de son gaz et distille ensuite sans altération à 126°.

Le chlore et le brome s'emparent immédiatement de l'hydrogène de l'acide iodhydrique et mettent l'iode en liberté.

En versant quelques gouttes de brome dans un flacon rempli

de gaz iodhydrique, je vois apparaître immédiatement des vapeurs violettes, qui se condensent en un dépôt noirâtre d'iode.

Le potassium, le zinc, le fer, le mercure, l'argent décomposent l'acide iodhydrique, avec une énergie inégale, et mettent l'hydrogène en liberté.

L'acide sulfurique le décompose pareillement et est réduit par lui à l'état de gaz sulfureux.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{2HI} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} + \underset{\text{Iode.}}{I^2}$$

Encore plus facile est la réduction de l'acide azotique par l'acide iodhydrique.

$$\underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^3} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{HI} = \underset{\text{Eau.}}{H^2O} + \underset{\text{Peroxyde d'azote. (Vapeurs rouges.)}}{AzO^2} + \underset{\text{Iode.}}{I}$$

Parmi les composés que forme l'iode avec l'oxygène, on ne connaît avec certitude que les anhydrides iodique et periodique. L'existence d'un peroxyde d'iode a été rendue très-probable par M. Millon. Quant aux anhydrides hypo-iodeux et iodeux, leur existence, bien que probable et admise par quelques auteurs, n'est rien moins que démontrée. Ces composés formeraient la série suivante :

Anhydride hypo-iodeux.	I^2O
Anhydride iodeux.	I^2O^3
Peroxyde d'iode.	I^2O^4
Anhydride iodique.	I^2O^5
Anhydride periodique.	I^2O^7

En réagissant sur l'eau, les anhydrides de l'iode forment des acides.

$$\underset{\text{Anhydride iodique.}}{I^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide iodique (2 molécules.)}}{2HIO^3}$$

$$\underset{\text{Anhydride periodique.}}{I^2O^7} + H^2O = \underset{\text{Acide periodique (2 molécules.)}}{2HIO^4}$$

Nous ne décrirons ici que l'acide iodique.

ACIDE IODIQUE
HIO^3

Il prend naissance lorsqu'on traite l'iode par les réactifs oxydants énergiques, tels que l'acide azotique très-concentré ou un mélange d'acide azotique et de chlorate de potassium. Il se forme aussi par l'action d'un excès de chlore sur l'iode en présence de l'eau.

$$\underset{\text{Iode.}}{I} + \underset{\text{Chlore.}}{Cl^5} + \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} = \underset{\text{Acide iodique.}}{HIO^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{5HCl}$$

M. Millon prépare l'acide iodique en chauffant l'iode et du chlorate de potassium avec de l'eau acidulée d'acide azotique. L'oxygène du chlorate se portant sur l'iode, il se forme de l'acide iodique. En ajoutant à la liqueur de l'azotate de barium, on précipite l'iodate de barium. On décompose ce dernier par l'acide sulfurique; l'acide iodique mis en liberté se dissout, tandis que le sulfate de barium demeure insoluble. La solution filtrée est concentrée dans le vide de la machine pneumatique.

L'acide iodique est solide et cristallise en tables hexagonales. Chauffé à 170°, il perd de l'eau et se convertit en anhydride iodique.

$$\underset{\text{Acide iodique.}}{2HIO^3} = H^2O + \underset{\text{Anhydride iodique.}}{I^2O^5}$$

Au rouge sombre, celui-ci se décompose en iode et en oxygène.

On le voit, l'acide iodique est bien plus stable que son analogue, l'acide chlorique. Néanmoins il est réduit facilement par les corps avides d'oxygène.

Si l'on ajoute à une solution d'acide iodique de l'acide sulfureux, il se forme instantanément un précipité d'iode; mais un excès d'acide sulfureux le fait disparaître, par la raison que l'eau décomposée cède son hydrogène à cet iode, son oxygène à l'acide sulfureux.

Expérience. Je verse dans une décoction d'amidon une solu-

tion d'acide iodique : elle n'est point bleuie, mais la coloration bleue est immédiate et intense dès que j'ajoute une goutte d'acide iodhydrique. C'est l'iode mis en liberté qui colore l'amidon.

$$\underset{\text{Acide iodique.}}{IIIO^5} + \underset{\text{Acide iodhydrique.}}{5HI} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Iode.}}{3I^2}$$

Le chlore, le brome et l'iode présentent une analogie frappante dans leurs propriétés chimiques, et cette analogie se révèle surtout dans la constitution de leurs composés. Ils s'unissent à l'hydrogène, atome à atome, pour former les hydracides

$$HCl$$
$$HBr$$
$$HI$$

et l'on peut dire que les atomes du chlore, du brome et de l'iode, qui s'équivalent entre eux, équivalent aussi à un atome d'hydrogène.

Leur affinité pour l'hydrogène est loin d'être la même ; à cet égard, le chlore est plus puissant que le brome, et celui-ci l'emporte sur l'iode. On remarque le contraire, en ce qui concerne leur affinité pour l'oxygène, les acides oxygénés de l'iode étant plus stables que ceux du chlore.

Il est un corps qui appartient à la même famille et qui est doué d'une énergie chimique bien supérieure à celle du chlore : c'est le fluor. Il existe dans ce minéral si commun, connu sous le nom de spath fluor, combinaison de fluor et de calcium. Mais le fluor n'a jamais été isolé ; il attaque tous les vaisseaux, et, pour le contenir, il faudrait un vase taillé dans du fluorure de calcium. On connaît une combinaison de fluor et d'hydrogène. Nous allons la décrire.

ACIDE FLUORHYDRIQUE
HFl

On prépare ce corps dangereux en décomposant par l'acide sulfurique le fluorure de calcium réduit en poudre fine.

$$CaFl^2 + H^2SO^4 = CaSO^4 + 2HFl$$

Fluorure de calcium. — Acide sulfurique. — Sulfate calcique. — Acide fluorhydrique.

L'opération se fait dans une cornue de plomb, à laquelle est adapté un récipient de même métal, qu'on entoure d'un mélange réfrigérant (*fig.* 50).

L'acide fluorhydrique s'y condense sous forme d'un liquide très-acide, qui répand à l'air d'épaisses fumées ; sa densité est égale à 1,06. Il est excessivement corrosif et doit être manié avec une grande prudence. Son affinité pour l'eau est si grande, que chaque goutte d'acide qu'on y verse produit un sifflement, comme ferait un fer rouge. Cette solution est employée dans la gravure sur verre, car l'acide fluorhydrique attaque et corrode cette substance.

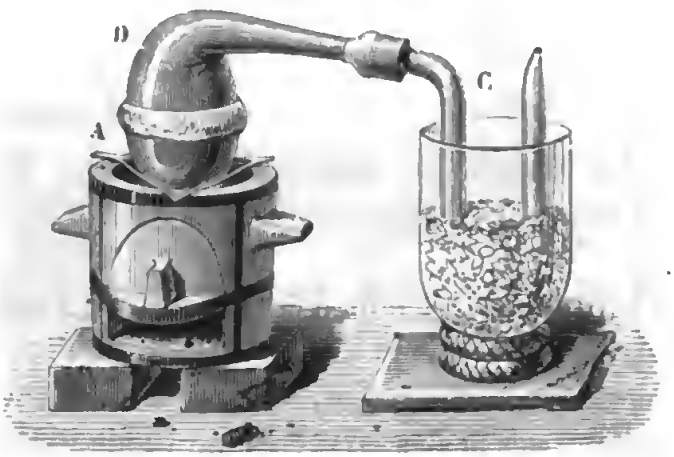


Fig. 50.

Expérience. On recouvre une lame de verre d'une mince couche de cire, on y trace un dessin ou des caractères à l'aide d'une aiguille ; puis on dépose la lame ainsi préparée sur une capsule de plomb renfermant un mélange de fluorure de calcium en poudre et d'acide sulfurique. En chauffant doucement, on donne lieu à un dégagement de vapeurs fluorhydriques qui attaquent le verre partout où la surface de celui-ci a été mise à nu par l'aiguille. La couche de cire étant enlevée, les traits apparaissent gravés dans l'épaisseur du verre.

AZOTE

Densité rapportée à l'air.	0,9714
Densité rapportée à l'hydrogène.	14,1
Poids de l'atome Az (poids de 1 volume).	14
Poids de la molécule AzAz (poid de 2 volumes).	28

L'azote est un des éléments de l'air, et c'est de l'air que Lavoisier et Scheele l'ont retiré les premiers à l'état de pureté, en 1777. Pour l'isoler, il suffit d'absorber l'autre élément de l'air, l'oxygène.

Expérience. Un morceau de liége B (*fig.* 51), flottant sur une cuve à eau, supporte une petite capsule C, où l'on a déposé un fragment de phosphore. On enflamme ce dernier, puis on renverse une cloche sur la capsule. La chaleur produite par la combustion dilate d'abord l'air et en fait sortir une portion; mais, au bout de peu d'instants, on voit l'eau remonter dans la cloche et prendre la place de l'oxygène, qui disparaît. Lorsque le phosphore est éteint, l'expérience est terminée. L'eau dissout peu à peu les vapeurs blanches qui remplissent la cloche, et il finit par rester un gaz transparent, irrespirable, impropre à la combustion. Ce gaz est de l'azote encore mêlé de quelques traces d'oxygène et d'acide carbonique.

Fig. 51.

On peut préparer l'azote à l'état de pureté en faisant passer sur du cuivre porté à l'incandescence, dans un tube de porcelaine, un courant d'air préalablement dépouillé de vapeur d'eau et d'acide carbonique. Le cuivre absorbant l'oxygène, l'azote reste.

Digitized by Google

Propriétés. — L'azote est un gaz permanent, plus léger que l'air. Un litre de ce gaz pèse $1^{gr},257$. Il éteint les corps en combustion et n'est point combustible lui-même ; il ne trouble point l'eau de chaux. Inspiré à l'état de pureté, il suffoque promptement les animaux, mais sans exercer sur l'économie une action délétère.

L'azote possède des affinités très-peu énergiques. Il ne se combine directement qu'avec un très-petit nombre de corps, parmi lesquels on peut citer le carbone, le silicium, le bore, le titane.

AMMONIAQUE

H^3Az

Densité rapportée à l'air.	0,596
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.).	8,60
Poids de la molécule H^3Az (poids de 2 vol.).	17

Découverte par Priestley, étudiée par Scheele, analysée par Berthollet en 1785.

Préparation. — On mélange rapidement dans un mortier poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac, tous deux en poudre ; on introduit le mélange dans un ballon de verre qu'on achève de remplir avec des fragments de chaux vive. Après avoir adapté au ballon un tube de dégagement, on chauffe doucement et on recueille le gaz ammoniac sur la cuve à mercure.

La chaux décompose le sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium) avec formation de chlorure de calcium, de gaz ammoniac et d'eau, qui se fixe sur l'excès de chaux.

$$\underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{2AzH^4Cl} + \underset{\text{Chaux.}}{CaO} = \underset{\text{Gaz ammoniac.}}{2H^3Az} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + H^2O$$

Pour préparer la solution de gaz ammoniac qu'on nomme *ammoniaque liquide*, on fait arriver le gaz dans un appareil de Woulf, dont les flacons sont à moitié remplis d'eau, sauf le premier, qui n'en contient qu'une petite quantité destinée à laver le gaz.

Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac est incolore,

doué d'une odeur forte, piquante et qui provoque le larmoiement. Sa saveur est brûlante et caustique ; il n'est point permanent. M. Bussy l'a liquéfié par un froid de — 40°. Il suffit d'un froid de — 10° pour le liquéfier sous une pression de 6 atmosphères 1/2. M. Faraday réalise cette liquéfaction en opérant comme il suit : Il fait passer du gaz ammoniac sur du chlorure d'argent sec, qui l'absorbe. Le chlorure saturé est placé dans un tube coudé à deux branches (*fig.* 52); après avoir fermé à la lampe la branche vide, on la plonge dans un mélange réfrigérant, tandis qu'on chauffe l'autre dans un bain-marie (*fig.* 53).

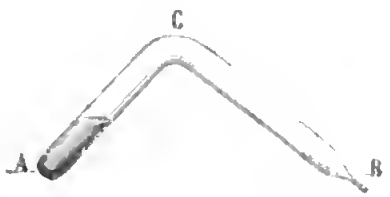


Fig. 52.

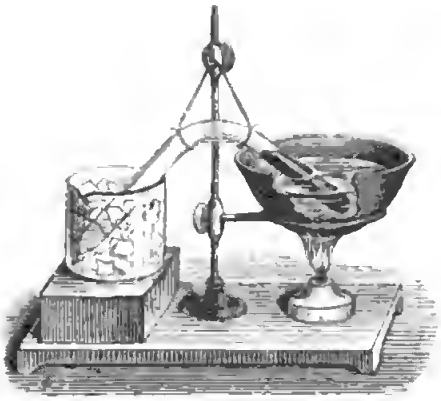


Fig. 53.

Le gaz ammoniac abandonne alors le chlorure d'argent, et se condense en un liquide transparent dans la branche refroidie. En soumettant ce liquide à une évaporation rapide dans le vide, M. Faraday l'a solidifié. Dans cet état, l'ammoniaque constitue une substance blanche cristalline, transparente, fusible à — 75°, et ne possédant qu'une très-faible odeur. D'après M. Bunsen, l'ammoniaque liquide bout à — 33°, sous la pression de 0m,7493; sa densité est égale à 0,76.

Le gaz ammoniac est très-soluble dans l'eau, qui en dissout 1,000 fois son volume à 0°, et environ 740 fois son volume à 15°.

Expérience. 1° Un flacon A (*fig.* 54), rempli de gaz ammoniac, est fermé par un bouchon traversé par un tube ; celui-ci est effilé à ses extrémités. Je plonge sous l'eau l'extrémité infé-

rieure, qui est fermée, et je la casse ; aussitôt l'eau s'élance du tube dans le flacon, formant un jet qui retombe en gerbe et qui remplit le vase en quelques instants.

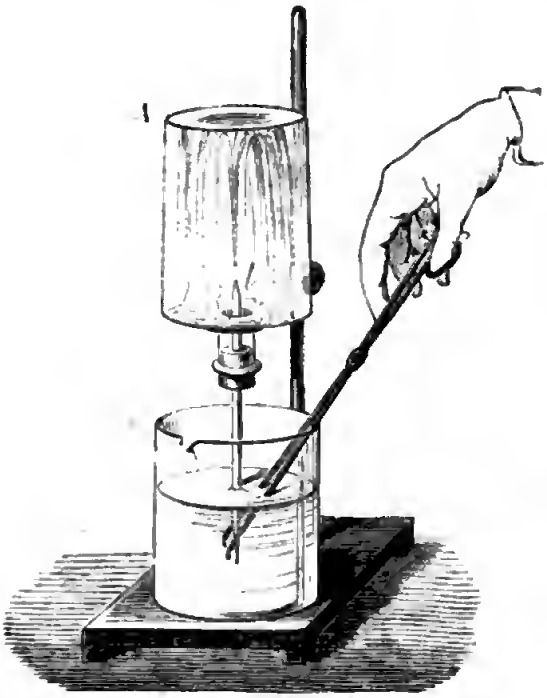


Fig. 54.

2° Je fais passer dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac un morceau de glace ; elle fond rapidement en absorbant tout le gaz.

La solution du gaz ammoniac dans l'eau est douée de l'odeur du gaz ; elle est caustique et on la désignait autrefois sous le nom d'*alcali volatil*. Elle présente une densité de 0,855. On en fait un grand usage comme réactif.

Composition. — *Expérience.* J'introduis dans un eudiomètre 200 vol. de gaz ammoniac, et j'y fais passer pendant longtemps une série d'étincelles électriques à l'aide d'une bobine

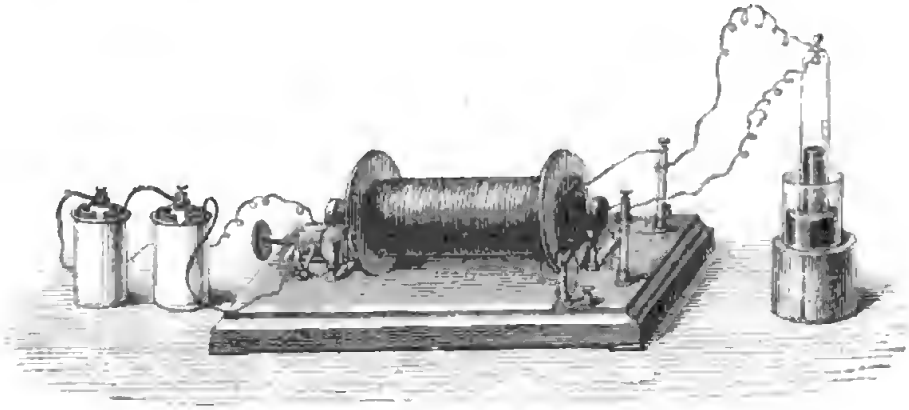


Fig. 55.

de Ruhmkorff (*fig.* 55). L'expérience terminée, le volume du gaz a doublé.

Aux 400 vol. de gaz ainsi formés j'ajoute 200 vol. d'oxygène et je fais passer une étincelle; les 600 vol. se trouvent réduits, après l'explosion, à 150 vol. 450 vol. ont donc disparu pour former de l'eau.

Ces 450 volumes étaient formés de

300 volumes d'hydrogène et de
150 volumes d'oxygène.

Les 200 volumes de gaz ammoniac dédoublés par l'étincelle en 400 volumes de gaz hydrogène et de gaz azote renfermaient donc

300 volumes de gaz hydrogène et
100 volumes de gaz azote.

Ce dernier gaz restait dans l'eudiomètre, mélangé à 50 vol. d'oxygène employé en excès.

Il résulte de cette analyse que 2 vol. de gaz ammoniac renferment 3 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'azote, composition qui est exprimée par la formule H^3Az.

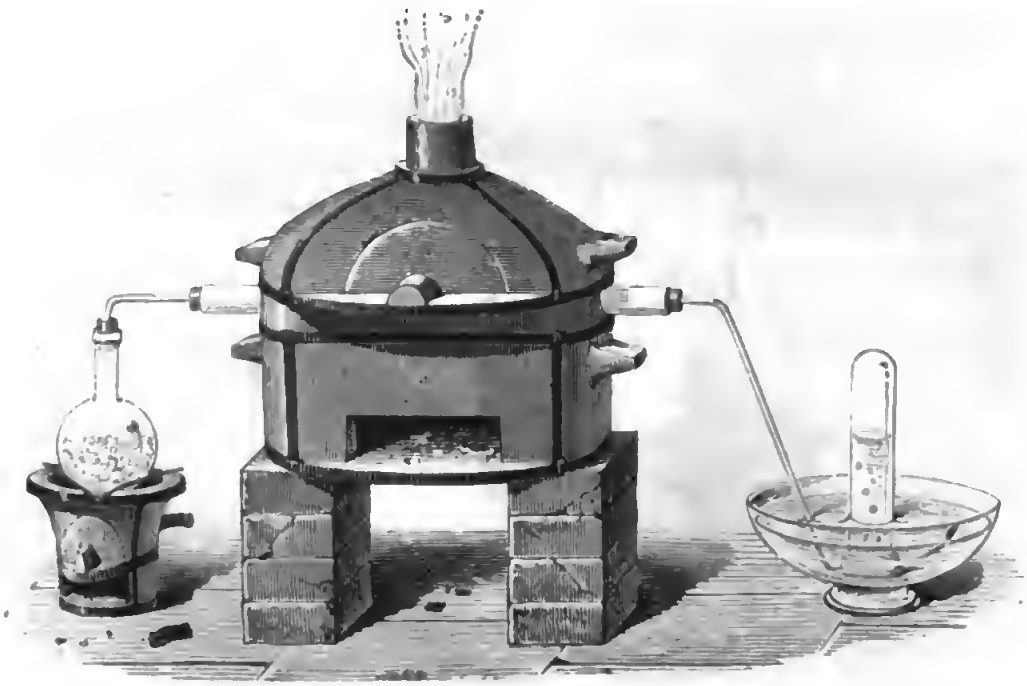


Fig. 53.

Propriétés chimiques. — Une forte chaleur décompose le gaz ammoniac, comme une série d'étincelles électriques. On peut

s'en assurer en faisant passer le gaz dans un tube de porcelaine rempli de fragments de la même matière et chauffé au rouge blanc dans un fourneau à réverbère (*fig.* 56).

Les gaz résultant de la décomposition sont recueillis dans des éprouvettes remplies d'eau. Sur 3 vol. d'hydrogène, ils renferment 1 vol. d'azote.

La décomposition du gaz ammoniac est plus facile lorsqu'on introduit dans le tube de porcelaine des fils de fer, de cuivre, de platine. Ce dernier métal n'est pas altéré ; mais le cuivre et le fer deviennent cassants, et retiennent quelques centièmes d'azote. La décomposition du gaz ammoniac est donc favorisée, dans ces circonstances, par la formation d'azotures métalliques, peu stables à la vérité, et que l'action prolongée de la chaleur décompose presque entièrement.

Le gaz ammoniac ne brûle pas au contact de l'air ; mais un mélange de 4 vol. de gaz ammoniac et de 3 vol. d'oxygène s'enflamme et détone lorsqu'on en approche une bougie allumée.

$$2H^3Az + O^3 = 3H^2O + 2Az$$

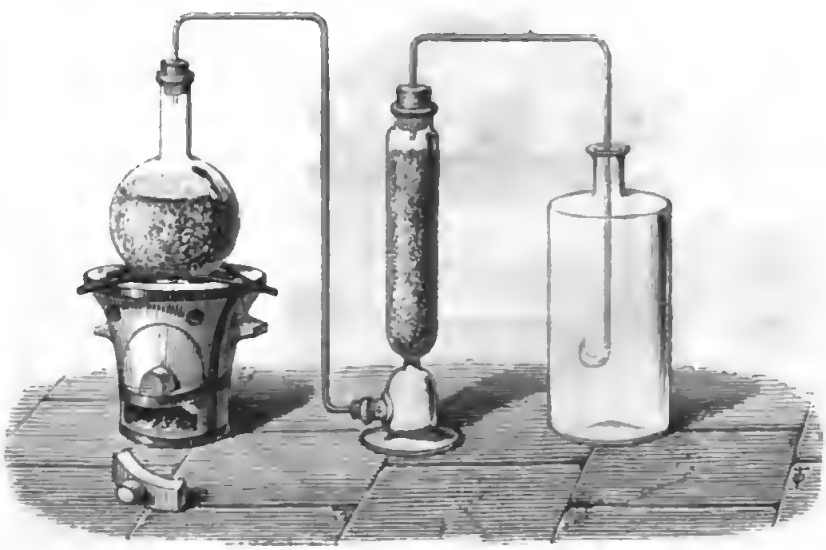


Fig. 57.

Expérience. Un jet de gaz ammoniac s'échappe par la pointe

effilée d'un tube (*fig.* 57). Au moment d'engager cette pointe dans un flacon rempli d'oxygène, j'en approche une allumette enflammée; aussitôt le gaz prend feu et continue à brûler dans l'atmosphère d'oxygène, en répandant une lumière jaunâtre.

Indépendamment de cette combustion vive, le gaz ammoniac peut subir une combustion lente dans les conditions que voici :

Expérience. Dans le vase A (*fig.* 58) se trouve une solution d'ammoniaque, au-dessus de laquelle est suspendue une spirale de platine. Je chauffe légèrement la solution et j'y dirige un courant rapide d'oxygène. Ce gaz arrive au contact de la spirale de platine, mêlé de gaz ammoniac qu'il entraîne et fait subir à ce dernier une combustion lente qui dégage de la chaleur et fait rougir la spirale. Le vase se remplit quelquefois de fumées blanches formées par de l'azotite d'ammoniaque. L'acide azoteux apparaît ici comme un produit de l'oxydation lente de l'ammoniaque.

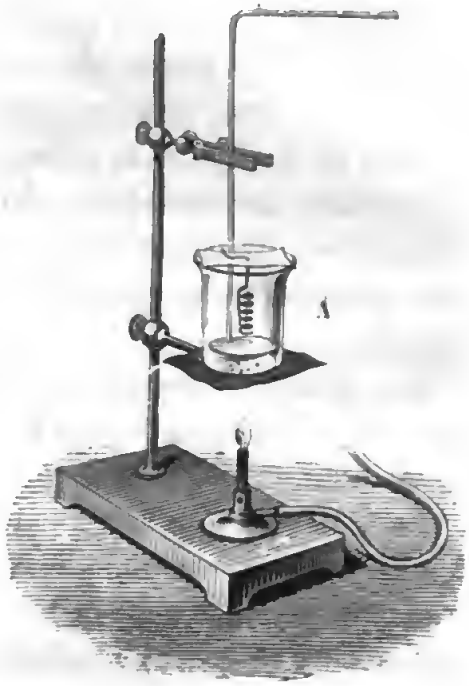


Fig. 58.

Action du chlore et de l'iode sur l'ammoniaque. Le chlore décompose instantanément l'ammoniaque, en s'emparant de son hydrogène.

Expériences. 1° Je plonge dans un flacon (*fig.* 59) rempli de chlore sec le tube effilé par lequel s'échappe un jet de gaz ammoniac; celui-ci s'enflamme

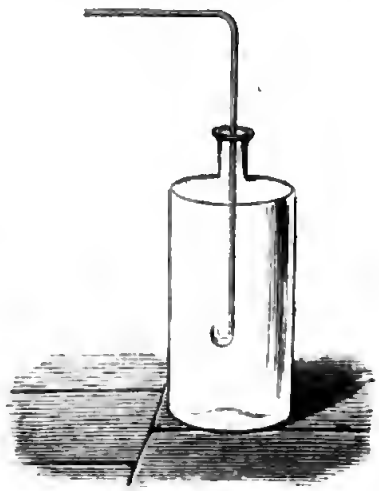


Fig. 59.

immédiatement, et il se forme des vapeurs blanches qui sont du sel ammoniac.

$$4H^3Az + Cl^3 = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{3H^4AzCl} + Az$$

2° Dans un long tube fermé par un bout j'introduis une solution saturée de chlore, de manière à le remplir presque entièrement; je verse ensuite jusqu'au bord une solution d'ammoniaque, et, bouchant le tube, je le renverse sur la cuve à eau. La solution ammoniacale, plus légère, traverse alors l'eau de chlore et est décomposée, selon l'équation précédente, en chlorure d'ammonium, qui reste dissous, et en gaz azote, qui se dégage.

Dans d'autres conditions, ce gaz s'unit au chlore, formant avec lui un composé très-détonant, très-dangereux à manier, et qu'on nomme chlorure d'azote.

Expérience. Une éprouvette remplie de gaz chlore a été renversée sur une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque de ce sel a été décomposée lentement par le chlore, avec formation d'acide chlorhydrique et de chlorure d'azote.

Par suite de l'absorption du chlore, le niveau du liquide s'est élevé dans l'éprouvette, et bientôt une goutte d'un liquide jaune s'est rassemblée à la surface du liquide. Une légère secousse la fait tomber, à travers la solution de sel ammoniac, dans la soucoupe. Ce corps oléagineux est du chlorure d'azote.

J'enlève maintenant l'éprouvette, je jette dans la soucoupe un petit morceau de phosphore, et je le pousse, de loin, avec une longue baguette de bois, vers la goutte de chlorure d'azote. Au moment du contact, celui-ci fait explosion, et la soucoupe vole en éclats.

Telle est la violence de la décomposition du chlorure d'azote.

Il existe un composé détonant analogue au chlorure d'azote et qu'on nomme *iodure d'azote.* On l'obtient sous forme d'une poudre noire, en traitant l'iode par l'ammoniaque; il détone avec une grande violence, au moindre choc, quelquefois spontanément. On lui attribue la formule $Az^2H^3I^3$.

Action du potassium sur l'ammoniaque. Lorsqu'on chauffe le potassium dans une atmosphère de gaz ammoniac, on voit la surface brillante du métal s'entourer d'un liquide noir verdâtre, qui le couvre bientôt tout entier; en même temps il se dégage de l'hydrogène. Le métal disparaît peu à peu et le liquide se prend, par le refroidissement, en une masse d'un vert olive. Celle-ci représente de l'ammoniaque, dont 1 atome d'hydrogène a été remplacé par 1 atome de potassium.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az \qquad \left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Ammoniaque. Amidure de potassium.

Lorsqu'on la traite par l'eau, elle régénère de l'ammoniaque, en formant de la potasse caustique (hydrate de potassium).

$$\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Amidure de potassium. Hydrate de potassium. Ammoniaque.

Voici une réaction plus importante encore et qui a été découverte par Berzelius.

Expérience. J'agite vivement, dans un tube bouché, une solution de chlorhydrate d'ammoniaque (chlorure d'ammonium) avec un amalgame de potassium liquide; celui-ci augmente de volume immédiatement et finit par déborder. Il s'est converti en une masse molle, légère, douée de l'éclat métallique du mercure.

J'y enfonce le doigt et elle en garde l'empreinte. Je la jette sur l'eau, elle surnage; mais peu à peu elle se décompose, et, au bout de quelque temps, perdant de l'ammoniaque et de l'hydrogène, elle ne laisse que du mercure. Ce corps instable est ce qu'on nomme l'*amalgame d'ammonium*. Le mercure y est uni à un groupe AzH^4, qui renferme tout l'hydrogène du chlorhydrate d'ammoniaque, dont le chlore s'est uni au potassium.

$$H^3Az,HCl - Cl = H^4Az$$

Chlorhydrate d'ammoniaque. Radical ammonium.

Cette réaction est fort importante et prête un appui direct à la

théorie de l'ammonium, imaginée par Ampère. Cette théorie consiste à admettre que les sels ammoniacaux sont analogues, par leur constitution, aux sels ordinaires, dont ils ne diffèrent que par la substitution d'un radical composé, l'ammonium, à un radical simple. Les formules suivantes expliquent le sens de cette proposition :

H^3Az,HCl	=	$(AzH^4)Cl$	analogue à	KCl
Chlorhydrate d'ammoniaque.		Chlorure d'ammonium.		Chlorure de potassium.
$H^3Az,HAzO^3$	=	$(H^4Az)AzO^3$	analogue à	$KAzO^3$
Azotate d'ammoniaque.		Azotate d'ammonium.		Azotate de potassium.
H^3Az,H^2S	=	$\left.\begin{matrix}(H^4Az)\\H\end{matrix}\right\}S$	analogue à	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S$
Sulfhydrate d'ammoniaque.		Sulfhydrate d'ammonium.		Sulfhydrate de potassium.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE
$H^3Az,HCl = H^4AzCl$

Ce sel était importé autrefois d'Égypte, où on l'obtenait en sublimant la suie provenant de la combustion de la fiente de chameau. Aujourd'hui, on le prépare en grande quantité en saturant par l'acide chlorhydrique l'ammoniaque dégagée des eaux de condensation du gaz. On le purifie par sublimation.

Il se présente généralement en pains blancs ou grisâtres formés par une masse cristalline fibreuse, cohérente. Sa saveur est piquante et salée. Il se dissout dans 2 parties 1/2 d'eau froide et dans son poids d'eau bouillante. Sa solution concentrée le laisse déposer en octaèdres, quelquefois en cubes.

A une température élevée, il se volatilise sans fondre et se sublime sans décomposition.

AZOTATE D'AMMONIAQUE
$H^3Az,HAzO^3 = (H^4Az)AzO^3$

On l'obtient en saturant l'acide azotique par l'ammoniaque. Il cristallise en gros prismes transparents, fusibles. A 300°, il se dédouble en protoxyde d'azote et en eau (p. 151).

SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE

$$H^3Az,H^2S = \left.\begin{matrix}(H^4Az)\\H\end{matrix}\right\} S$$

On l'obtient généralement sous forme de solution en dirigeant un courant de gaz sulfhydrique dans de l'ammoniaque jusqu'à refus. Cette solution est incolore, mais elle se colore en jaune au contact de l'air. Elle est souvent employée comme réactif pour précipiter des sels métalliques.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

On connaît cinq composés d'azote et d'oxygène, savoir :

	COMPOSITION ATOMIQUE.	COMPOSITION VOLUMÉTRIQUE.
Protoxyde d'azote ou oxyde azoteux.	Az^2O	2 vol. Az et 1 v. O condensés en 2 v.
Bioxyde d'azote ou oxyde azotique.	AzO	1 vol. Az et 1 v. O condensés en 2 v.
Anhydride azoteux ou acide azoteux anhydre. . . .	Az^2O^3	2 vol. Az et 3 v. O condensés en 2 v.
Peroxyde d'azote ou vapeur nitreuse.	Az^2O^4	2 vol. Az et 4 v. O condensés en 2 v.
Anhydride azotique ou acide azotique anhydre. . . .	Az^2O^5	2 vol. Az et 5 v. O condensés en 2 v.

Au contact de l'eau, les anhydrides azoteux et azotique se convertissent en acides azoteux et azotique.

$$\underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3} + H^2O = \underset{\text{Acide azoteux.}}{2HAzO^2}$$

$$\underset{\text{Anhydride azotique.}}{Az^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3}$$

PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTEUX

Az^2O

Densité rapportée à l'air. 1,527
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.) . . . . . = 22,0
Poids de la molécule Az^2O (poids de 2 vol.). . . . . = 44

Découvert par Priestley en 1776.

Préparation. — On l'obtient en chauffant doucement l'azotate d'ammoniaque dans une petite cornue de verre. Le sel fond

et se décompose ensuite avec effervescence en eau et en protoxyde d'azote, que l'on recueille dans des éprouvettes remplies d'eau (*fig.* 60).

$$\underset{\text{Azotate d'ammonium.}}{(AzH^4)AzO^5} = 2H^2O + \underset{\text{Oxyde azoteux.}}{Az^2O}$$

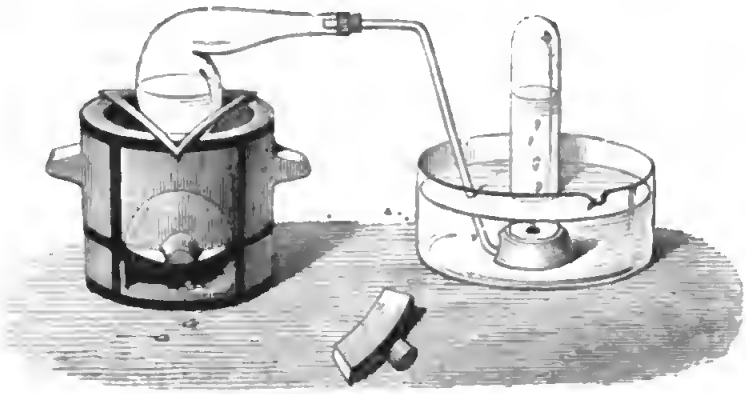


Fig. 60.

Propriétés. — Le gaz protoxyde d'azote ou oxyde azoteux est incolore, inodore, doué d'une saveur sucrée. Il n'est point permanent. M. Faraday l'a liquéfié en le soumettant à la double influence d'une température très-basse et d'une forte pression.

Expérience. Du protoxyde d'azote liquéfié se trouve dans un tube fixé, au moyen d'un bouchon, dans le goulot d'un flacon; il se vaporise rapidement en produisant un froid extrême. Je verse du mercure dans le tube; le métal traverse la couche du protoxyde liquéfié et se solidifie. J'y laisse tomber maintenant un petit morceau de charbon incandescent; il flotte à la surface du protoxyde liquéfié et brûle avec un vif éclat (*fig* 61).

Fig. 61.

Le protoxyde d'azote entretient, en effet, la combustion presque à l'égal de l'oxygène; il est décomposable par la chaleur. Au contact d'un corps en-

flammé, il se décompose et l'oxygène, mis en liberté, s'unit au corps combustible.

Expérience. Dans une éprouvette remplie de gaz protoxyde d'azote, je plonge une bougie présentant quelques points incandescents : elle se rallume et brûle avec un vif éclat (*fig.* 62).

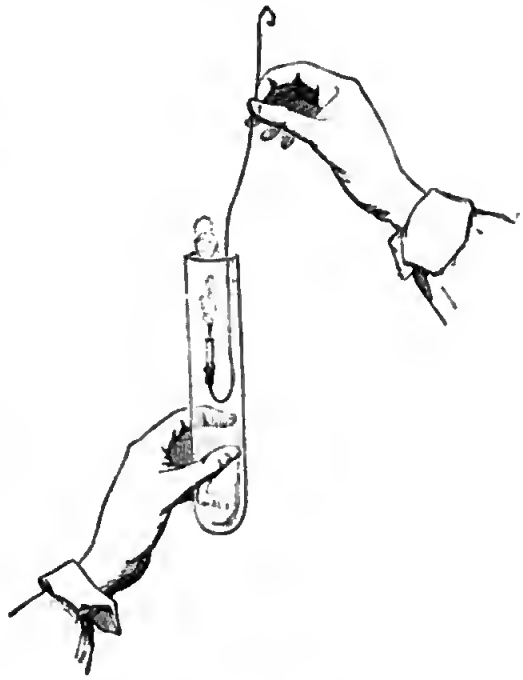


Fig. 62.

De même, la combustion du soufre et du phosphore s'effectue dans le protoxyde d'azote avec une grande énergie.

Volumes égaux de protoxyde d'azote et d'hydrogène forment un mélange qui détone par le passage de l'étincelle électrique ou à l'approche d'un corps incandescent.

$$\underset{\text{2 volumes d'oxyde azoteux.}}{Az^2O} + \underset{\text{2 volumes d'hydrogène.}}{H^2} = H^2O + \underset{\text{2 volumes d'azote.}}{Az^2}$$

La respiration est une combustion lente : le protoxyde d'azote peut l'entretenir pendant quelques instants. Il ne suffoque point, mais son inhalation trouble les fonctions du système nerveux, qu'il déprime. L'insensibilité qu'il produit est quelquefois précédée d'un état d'ivresse ; de là le nom de *gaz hilarant*, qui lui a été donné par H. Davy.

BIOXYDE D'AZOTE OU OXYDE AZOTIQUE

AzO

Densité rapportée à l'air	1,039
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.)	15
Poids de la molécule AzO (poids de 2 vol.)	30

Découvert en 1772 par Hales.

Préparation. — On obtient le bioxyde d'azote en décom-

posant à froid l'acide azotique étendu par le cuivre métallique.

$$\underset{\text{Cuivre.}}{3Cu} + \underset{\text{Acide azotique.}}{8HAzO^3} = \underset{\text{Azotate de cuivre.}}{[3Cu(AzO^3)^2]} + 4H^2O + \underset{\text{Oxyde azotique.}}{2AzO}$$

Dans un flacon d'un demi-litre, on introduit de la tournure de cuivre et de l'eau, puis, par le tube à entonnoir, de l'acide azotique ordinaire ; celui-ci est attaqué immédiatement par le cuivre, qui se dissout en formant de l'azotate (*fig.* 63). En même temps, il se dégage du bioxyde d'azote. Ce gaz, absorbant l'oxygène de l'air, se convertit en vapeurs rouges qui deviennent aussitôt visibles

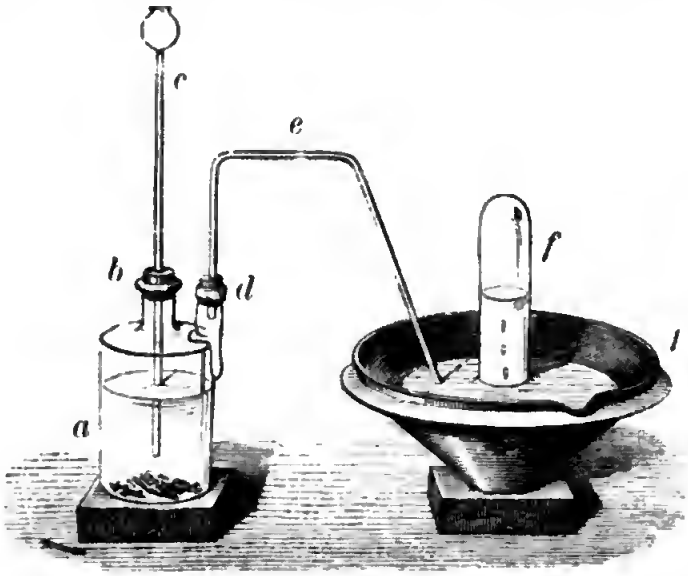


Fig. 63.

dans le flacon; mais le dégagement du bioxyde d'azote continuant, l'atmosphère du flacon se décolore peu à peu. Le gaz qui se dégage est alors recueilli dans des éprouvettes remplies d'eau.

Propriétés. — Le bioxyde d'azote ou oxyde azotique est un gaz permanent, incolore; il est à peine soluble dans l'eau, qui n'en prend qu'un vingtième de son volume. Sa propriété caractéristique est d'absorber la moitié de son volume d'oxygène à la température ordinaire, pour passer à l'état de peroxyde d'azote ou vapeurs nitreuses.

Expérience. Je retourne, dans l'air, une éprouvette de bioxyde

d'azote renversée sur la cuve à eau, et je vois apparaître immédiatement des vapeurs rouges.

$$\underset{\text{Oxyde azotique.}}{2AzO} + 2O = \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4}$$

Le bioxyde d'azote entretient la combustion de certains corps. Le phosphore enflammé y brûle avec un vif éclat; cependant ce gaz ne rallume pas, comme l'oxygène et le protoxyde d'azote, une bougie qui présente encore quelques points en ignition.

Une solution de sulfate ferreux l'absorbe avec avidité en se colorant en brun foncé. C'est là une propriété caractéristique du protoxyde d'azote.

ANHYDRIDE AZOTEUX
Az^2O^3

L'anhydride azoteux prend naissance lorsqu'on dirige dans un récipient fortement refroidi un mélange de bioxyde d'azote en grand excès et d'oxygène.

Il se forme en même temps que l'acide azotique, lorsqu'on traite le peroxyde d'azote par une petite quantité d'eau froide.

$$\underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{2Az^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Acide azotique.}}{2AzHO^3} + \underset{\text{Anhydride azoteux.}}{Az^2O^3}$$

C'est un liquide bleu qui bout à une basse température.

PEROXYDE D'AZOTE OU VAPEUR NITREUSE
AzO^2 ou Az^2O^4

Lorsqu'on chauffe au rouge l'azotate de plomb bien sec, il se décompose en oxyde de plomb et en vapeurs rouges, que l'on peut condenser en les dirigeant dans un récipient bien refroidi.

$$\underset{\text{Azotate plombique.}}{Pb(AzO^3)^2} = \underset{\text{Oxyde plombique.}}{PbO} + O + \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4}$$

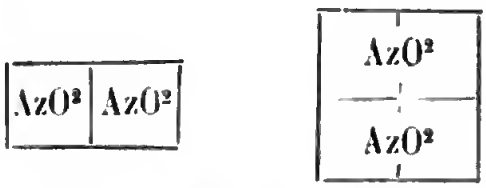
Les premières portions de peroxyde d'azote que l'on recueille sont ordinairement colorées en vert : elles renferment une

trace d'humidité. Si l'on change ensuite le récipient, il s'y condense un liquide jaune qui se prend à — 10° en une masse cristalline.

Le peroxyde d'azote est un liquide mobile, presque incolore à une très-basse température. Il se colore un peu plus à 0°; il devient d'un brun orangé à + 15°. Il bout à 22°; sa vapeur est rouge. Près du point d'ébullition, elle présente une condensation qui répond à la formule Az^2O^4 (Wanklyn et Playfair, R. Müller). Cela veut dire que 2 atomes d'azote et 4 atomes d'oxygène sont condensés en 2 volumes pour former la molécule Az^2O^4, et occupent le même espace que 2 atomes (une molécule) d'hydrogène.

2 volumes d'hydrogène. 2 volumes Az^2O^4.

Mais cette vapeur se dissocie à une température plus élevée, c'est-à-dire qu'elle se décompose de manière à occuper graduellement un volume double de celui qu'elle occupait d'abord. Les 2 atomes d'azote et les 4 atomes d'oxygène, qui occupaient 2 volumes à une basse température, en occupent 4 vers 70°.



vapeurs rouges à 20°. vapeurs rouges à 70°.

Les vapeurs rouges de peroxyde d'azote sont très-corrosives et très-dangereuses à respirer.

Nous savons qu'une petite quantité d'eau glacée décompose le peroxyde d'azote en anhydride azoteux et en acide azotique. Sous l'influence d'une plus grande quantité d'eau, il se décompose en acides azoteux et azotique.

$$\underset{\text{Peroxyde d'azote}}{Az^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Acide azoteux}}{HAzO^2} + \underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^3}$$

Lorsqu'on dirige sur de l'éponge de platine chauffée un mélange de vapeurs rouges et d'hydrogène, il se forme de l'eau et de l'ammoniaque.

Comme le bioxyde d'azote, qu'on pourrait nommer nitrosyle, la vapeur rouge peut jouer le rôle de radical. Il existe un chlorure et un bromure de peroxyde d'azote ou d'azotyle.

AzO^2,Cl	AzO^2,Br
Chlorure d'azotyle.	Bromure d'azotyle.

Le dernier composé se forme avec d'autres produits, lorsqu'on fait réagir le brome sur les vapeurs rouges à une très-basse température. En réagissant sur l'eau, le chlorure d'azotyle forme l'hydrate d'azotyle ou acide azotique.

$$\underset{\text{Chlorure d'azotyle.}}{AzO^2,Cl} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} + \underset{\text{Hydrate d'azotyle.}}{\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Dans cette réaction, l'acide azotique se forme par double décomposition, aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène, enlevé par le chlore, est remplacé par le radical azotyle. C'est ce qu'on exprime en disant que l'eau et l'acide azotique appartiennent au même type, et en représentant la composition de l'acide par la formule *typique :*

$$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Mais l'atome d'hydrogène qui demeure dans l'hydrate d'azotyle ou acide azotique peut être remplacé à son tour par 1 groupe d'azotyle. Il résulte de cette nouvelle substitution un oxyde d'azotyle, qui est l'anhydride azotique ou acide azotique anhydre. Comme l'acide azotique, il appartient au type eau.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O$
Eau.	Acide azotique. (Hydrate d'azotyle.)	Anhydride azotique. (Oxyde d'azotyle.)

Nous allons décrire ces importants composés.

ACIDE AZOTIQUE
$HAzO^3$

Préparation. — On obtient l'acide azotique en décomposant un azotate alcalin par l'acide sulfurique. Dans les laboratoires, on exécute cette opération dans une cornue de verre, dont le col s'engage, sans bouchon, dans un ballon récipient qu'on a soin de refroidir. On emploie parties égales d'acide sulfurique concentré et d'azotate de sodium. Lorsqu'on chauffe, la masse laisse dégager des vapeurs d'acide azotique, auxquelles se mêlent, au commencement de l'opération, quelques vapeurs rouges. L'acide se condense dans le récipient sous forme d'un liquide jaune, répandant des vapeurs blanches à l'air. Il reste dans la cornue du sulfate acide de sodium.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Azotate de sodium.}}{NaAzO^3} = \underset{\text{Sulfate acide de sodium.}}{\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO^4} + \underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^3}$$

Dans les arts, on décompose l'azotate de sodium par un acide

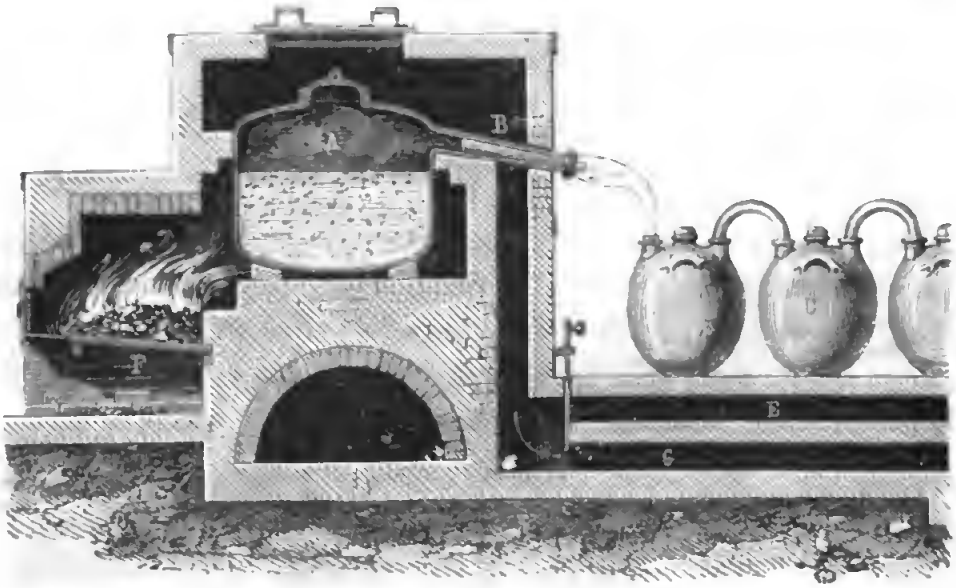


Fig. 64.

sulfurique moins concentré (62° Baumé). On évite ainsi la décomposition de l'acide azotique pendant l'opération. Celle-ci s'exé-

cute dans une chaudière en fonte A (*fig.* 64), dont la tubulure latérale B, garnie intérieurement d'un tube en grès, se trouve en communication avec une série de *bonbonnes* en grès C, où l'acide se condense. La température s'élevant à la fin de l'opération, il se forme du sulfate neutre de sodium.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Azotate de sodium.}}{2NaAzO^3} = \underset{\text{Sulfate neutre de sodium.}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3}$$

Propriétés. — Lorsqu'il est parfaitement pur, l'acide azotique est un liquide incolore ; mais il jaunit rapidement à la lumière, en éprouvant une décomposition partielle. Exposé à l'air, il répand des fumées blanches abondantes. Il se congèle à — 49° ; il bout à 86°.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose en peroxyde d'azote, en oxygène et en eau.

$$\underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3} = H^2O + \underset{\text{Peroxyde d'azote.}}{Az^2O^4} + O$$

L'acide azotique se mêle à l'eau en produisant une élévation de température. L'acide étendu, formé par le mélange de 42,8 parties d'eau et de 100 parties d'acide concentré, est un liquide incoloré d'une densité de 1,42 ; il bout d'une manière constante à 123°, sans qu'on puisse néanmoins le considérer comme un composé défini (Roscoe).

L'acide azotique abandonne facilement une portion de son oxygène aux corps qui en sont avides. Il oxyde énergiquement le soufre, le phosphore, l'arsenic, l'iode, le silicium, le charbon, la plupart des métaux.

Expériences. Je touche la surface de l'acide concentré avec un charbon incandescent, et je vois la combustion activée par suite de la décomposition de l'acide azotique ; en même temps apparaissent des vapeurs rouges.

Je verse le même acide sur du cuivre ; il est énergiquement décomposé et donne un dégagement abondant de bioxyde d'azote, qui se convertit en vapeurs rouges au contact de l'air.

Certains métaux attaquent l'acide étendu plus facilement que l'acide concentré; tel est le fer.

Expérience. Je verse de l'acide azotique étendu sur des pointes de Paris; il est énergiquement attaqué et je constate un vif dégagement de vapeurs rouges. Je prends une nouvelle portion des mêmes pointes et je les jette dans de l'acide concentré; elles s'y maintiennent intactes. Bien plus, après avoir décanté cet acide, je puis le remplacer par l'acide étendu, sans que celui-ci subisse une décomposition; le fer est devenu *passif*. Mais il suffit de le toucher avec un fil de cuivre pour qu'il redevienne actif, c'est-à-dire pour qu'il attaque immédiatement l'acide étendu.

L'action de l'étain sur l'acide azotique est digne de remarque. Il en dégage des torrents de vapeurs rouges et se transforme en une poudre blanche, qui est de l'acide stannique. Dans cette réaction, il se forme aussi, aux dépens de l'hydrogène et de l'azote de l'acide azotique, une petite quantité d'ammoniaque, qui demeure unie à un excès d'acide.

Mais nous pouvons réaliser d'une manière plus complète cette réduction de l'acide azotique en ammoniaque.

Expérience. Voici de l'eau à laquelle j'ai ajouté une petite quantité d'acide azotique. J'y laisse tomber du zinc; le métal s'y dissout lentement et sans dégagement de gaz, et, au bout de quelque temps, la liqueur renferme de l'azotate de zinc et de l'azotate d'ammoniaque. C'est l'hydrogène d'une portion de l'acide azotique mis en liberté par le zinc qui a réduit, dans ce cas, une autre portion de l'acide azotique, formant ainsi de l'eau et de l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Zinc.}}{Zn} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3} = \underset{\text{Azotate de zinc.}}{Zn(AzO^3)^2} + H^2$$

L'acide azotique est un des acides les plus importants; on en fait un grand usage comme réactif. On l'emploie dans la fabrication de l'acide sulfurique (page 103). On s'en sert pour oxyder certaines matières organiques, telles que le sucre et l'amidon, qu'il convertit en acide oxalique.

Eau régale. — On nomme ainsi un mélange d'acide azotique

et d'acide chlorhydrique. Ce liquide dissout l'or, et il doit cette propriété au chlore, qui est mis en liberté par l'action mutuelle des deux acides.

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3} = \underset{\text{Eau.}}{2H^2O} + \underset{\text{Peroxyde d'azote}}{Az^2O^4} + Cl^2$$

Abandonné à lui-même, ce mélange se colore peu à peu en jaune, en se décomposant partiellement, comme l'indique l'équation précédente; mais cette décomposition est limitée et ne s'effectue en totalité qu'en présence d'un métal capable d'absorber le chlore.

Mais, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide azotique donne lieu à d'autres produits signalés par M. Baudrimont et par Gay-Lussac; ce sont des composés ternaires d'oxygène, d'azote et de chlore. L'un d'eux est une vapeur rouge, condensable à — 7° en un liquide rouge orange; c'est le dichloro-azotyle. On peut l'envisager comme du peroxyde d'azote ou azotyle, dont 1 atome d'oxygène serait remplacé par 2 atomes de chlore.

$$\underset{\substack{\text{Azotyle}\\ \text{(peroxyde d'azote).}}}{AzO,O} \qquad \underset{\text{Dichloro-azotyle.}}{AzO,Cl^2}$$

L'autre est un gaz qui ne se liquéfie que par l'action d'un froid intense: c'est le chlorure de nitrosyle.

$$AzO,Cl$$

En réagissant sur l'eau, il forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide azoteux.

$$\underset{\substack{\text{Chlorure}\\ \text{de nitrosyle.}}}{AzO,Cl} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{chlorhydrique.}}}{HCl} + \underset{\substack{\text{Acide}\\ \text{azoteux.}}}{\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O}$$

On voit que le chlorure de nitrosyle est à l'acide azoteux ce que le chlorure d'azotyle (page 157) est à l'acide azotique. Les formules suivantes montrent le parallélisme de ces composés :

AzO,Cl	$\left.\begin{matrix}AzO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzO\\AzO\end{matrix}\right\}O$
Chlorure de nitrosyle.	Acide azoteux.	Anhydride azoteux.
AzO^2,Cl	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}AzO^2\\AzO^2\end{matrix}\right\}O$
Chlorure d'azotyle.	Acide azotique.	Anhydride azotique.

ANHYDRIDE AZOTIQUE.

M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu ce corps en faisant réagir le chlore sur l'azotate d'argent chauffé de 58 à 60°.

$$\underset{\text{Azotate d'argent.}}{2AgAzO^5} + Cl^2 = \underset{\text{Anhydride azotique.}}{Az^2O^5} + \underset{\text{Chlorure d'argent.}}{2AgCl} + O$$

L'anhydride azotique est solide et cristallise en prismes droits à base rhombe. Il fond à 29°,5; il entre en ébullition de 48 à 50°. Il est très-instable et détone spontanément lorsqu'on le conserve, même à une basse température.

PHOSPHORE

Densité de vapeur rapportée à l'air. 4,32
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. 61,01
Découvert par Brandt en 1669.

Un alchimiste de Hambourg, Brandt, s'avisa un jour de chercher la pierre philosophale dans l'urine: il en retira le phosphore, en 1669.

Kunckel, ayant eu connaissance de sa découverte, parvint, de son côté, à extraire du phosphore de l'urine; mais ce liquide ne renferme qu'une petite quantité de phosphates et ne pouvait donner que des traces de phosphore. Ce corps ne commença à être connu des chimistes qu'à partir de l'époque où Gahn en constata l'existence dans les os, et où Scheele apprit à l'en extraire.

Le procédé de ce grand chimiste est encore en usage aujourd'hui. Il consiste à traiter la cendre d'os par l'acide sulfurique étendu. Le phosphate de chaux des os, qui est un phosphate tricalcique, est ainsi converti en phosphate monocalcique, dit phosphate acide de chaux.

$$\underset{\text{Phosphate tricalcique.}}{Ca^3(PhO^4)^2} + 2H^2SO^4 = \underset{\text{Phosphate monocalcique.}}{H^4Ca(PhO^4)^2} + \underset{\text{Sulfate. calcique.}}{2CaSO^4}$$

Ce dernier est soluble; on le sépare par filtration du sulfate de

calcium, on évapore la solution et on la mêle avec du charbon en poudre. On dessèche ce mélange et on le porte progressivement au rouge, dans une chaudière de fonte. Le phosphate acide se convertit alors en métaphosphate, en perdant deux molécules d'eau.

$$\underset{\text{Phosphate monocalcique.}}{H^4Ca(PhO^4)^2} = 2H^2O + \underset{\text{Métaphosphate calcique.}}{Ca(PhO^3)^2}$$

Celui-ci, étant fortement calciné en présence du charbon dans des cornues de grès (*fig.* 65), se décompose en donnant du

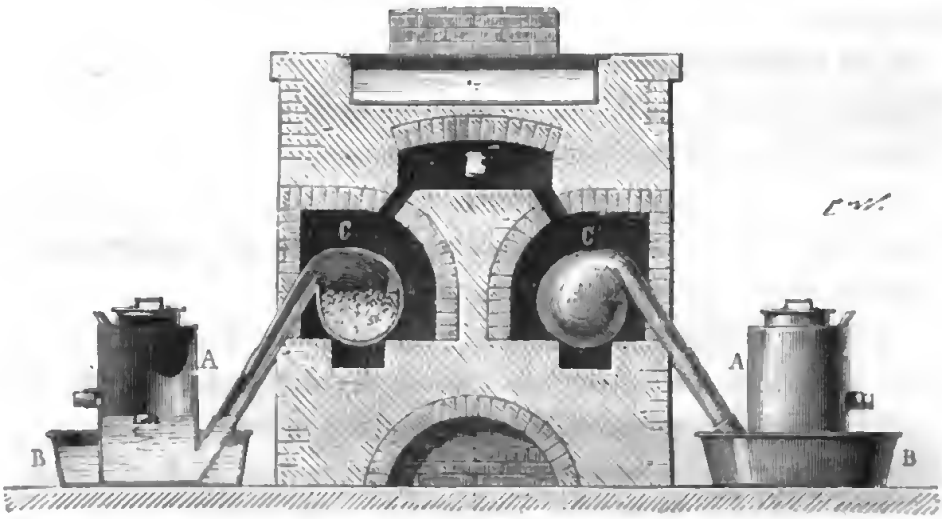


Fig. 65.

phosphore, de l'oxyde de carbone, et en laissant un résidu de pyrophosphate calcique.

$$\underset{\text{Métaphosphate calcique.}}{2Ca(PhO^3)^2} + 5C = \underset{\text{Pyrophosphate calcique.}}{Ca^2Ph^2O^7} + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{5CO} + \underset{\text{Phosphore.}}{Ph^2}$$

Comme il est impossible de chasser toute l'eau du phosphate acide, il se forme, par suite de la décomposition de cette eau par le charbon, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, auxquels se mêle une petite quantité d'hydrogène phosphoré.

100 kilogrammes d'os fournissent de 8 à 9 kilogrammes de phosphore. Pour purifier ce dernier, on l'enferme dans une peau de chamois, et, après avoir trempé celle-ci dans l'eau à 50°, on comprime fortement ; le phosphore passe au travers et se ras-

semble sous l'eau. Pour le mouler en bâtons, on l'aspire dans des tubes de verre légèrement coniques qu'on plonge ensuite dans l'eau froide; le phosphore solidifié en sort facilement.

Propriétés physiques. — Récemment fondu, le phosphore est un corps transparent, incolore ou jaunâtre, flexible et assez mou pour être entamé facilement par l'ongle. Un millième de soufre le rend dur et cassant. Il est doué d'une odeur assez forte qui rappelle celle de l'ail. Sa densité à 10° est égale à 1,83. Il fond à 44° et bout à 290°; sa vapeur est incolore et possède une densité de 4,32 par rapport à l'air, et de 61,1 par rapport à l'hydrogène.

Si un volume d'hydrogène pèse 1, un volume de vapeur de phosphore pèse donc 61,1. Ce dernier nombre devrait donc représenter le poids de 1 atome de phosphore; or il représente le poids de 2 atomes de phosphore, et l'on voit que la vapeur de phosphore offre cette singulière anomalie qu'elle renferme sous le même volume deux fois plus d'atomes que les gaz simples, tels que l'hydrogène ou l'azote. Si un volume d'hydrogène renferme 1 atome, un volume de vapeur de phosphore en renferme 2, et la chaleur ne parvient pas à dissocier ces 2 atomes, de manière à leur faire occuper 2 volumes au lieu de 1. La vapeur d'arsenic présente la même anomalie.

H	Az	Ph^2	As^2
1 vol. d'hydrogène.	1 vol. d'azote.	1 vol. de vapeur de phosphore.	1 vol. de vapeur d'arsenic.

Le phosphore se vaporise bien au-dessous de son point d'ébullition. A la température ordinaire, il émet des vapeurs dans le vide et même dans l'air. Il luit dans l'obscurité : de là son nom, qui signifie porte-lumière (de φῶς et de φέρω). La cause de ce phénomène est encore obscure. On a pensé qu'il était lié à l'oxydation lente que le phosphore subit dans l'air.

Lorsqu'on conserve sous l'eau un bâton de phosphore transparent, il devient peu à peu opaque et se couvre d'un enduit pulvérulent d'un blanc jaunâtre, tandis que les parties centrales

conservent leur transparence. Ce phosphore blanc n'est autre chose que du phosphore pur qui s'est divisé spontanément en une multitude de parcelles offrant une apparence cristalline. Quelques-unes se détachent et, restant suspendues dans l'eau, lui donnent la propriété de répandre des lueurs dans l'obscurité.

Lorsqu'on introduit un bâton de phosphore dans un flacon renfermant du sulfure de carbone, il s'y dissout rapidement. La solution, soumise à une évaporation lente, laisse déposer le phosphore sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux.

Mais voici un corps d'un rouge brun foncé qui est aussi du phosphore, bien qu'il ne répande pas de lueurs dans l'obscurité. Je le chauffe à 50° ; il n'entre pas en fusion et ne s'enflamme pas, comme le fait le phosphore ordinaire. Je le jette dans le sulfure de carbone; il ne s'y dissout point. Il est amorphe, dur et possède une cassure conchoïde. Sa densité est de 2,14 (Brodie). Tandis que le phosphore ordinaire est un poison des plus dangereux, ce corps rouge est sans action sur l'économie.

En un mot, on constate entre ce corps et le phosphore de telles différences de propriétés, qu'on croirait avoir un nouvel élément sous les yeux. Il n'en est rien cependant, et l'on peut s'en convaincre en chauffant la substance rouge à 260°. A cette température, elle fond et se convertit en phosphore ordinaire, qui s'enflamme au contact de l'air.

Cette substance est ce qu'on nomme le phosphore rouge ou amorphe. Elle résulte d'une modification physique que la lumière ou la chaleur impriment au phosphore ordinaire. Qu'on expose un bâton de phosphore à l'insolation directe, on verra sa surface rougir; qu'on le maintienne longtemps à 240° environ, comme M. Schrœtter l'a fait le premier, il finira par se convertir tout entier en phosphore rouge.

Cette transformation s'accomplit aussi sous l'influence de certains agents chimiques.

Expérience. J'introduis dans un tube un petit bâton de phos-

phore ordinaire, je chauffe légèrement et j'y laisse tomber une très-petite quantité d'iode; celui-ci se combine au phosphore avec production de chaleur et de lumière. Il se forme ainsi une trace d'iodure, et tout le reste du phosphore se trouve converti en une masse dure, noire et donnant une poudre rouge; c'est du phosphore amorphe (E. Kopp, Brodie).

Ainsi préparé, ce corps se volatilise, comme l'arsenic, sans fondre, et peut être distillé sans altération en se condensant en une masse noire qui ne renferme que des traces d'iode.

Propriétés chimiques du phosphore. — Le phosphore ordinaire possède une grande affinité pour l'oxygène. Exposé à l'air, il s'oxyde lentement, et de cette combustion lente résulte un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique, qui condense l'humidité de l'air. M. Schœnbein a prouvé que l'oxydation lente du phosphore est accompagnée de la formation de petites quantités d'ozone et d'eau oxygénée. Il admet qu'il se produit en même temps de l'azotite d'ammoniaque.

Chauffé à l'air à une température de 60°, le phosphore s'enflamme et brûle en répandant une vive lumière et des vapeurs blanches d'acide phosphorique anhydre. Dans l'oxygène, cette combustion s'accomplit avec un éclat incomparable.

Expérience. Du phosphore est fondu sous l'eau chaude dans

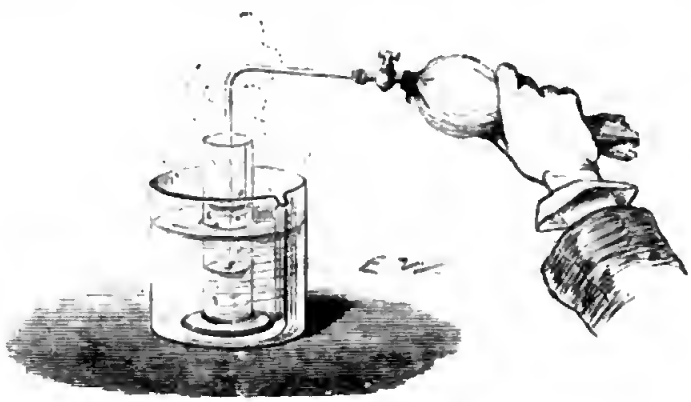


Fig. 66.

un verre à pied. J'y plonge (*fig.* 66) un tube effilé, par lequel je fais arriver un courant d'oxygène; chaque bulle qui arrive au

contact du phosphore produit une vive lumière, et je vois en réalité ce corps brûler sous l'eau.

Si je projette un morceau de phosphore dans un flacon de chlore sec, il se manifeste, de même, un phénomène de combustion vive ; et il se produit du perchlorure de phosphore.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ

H^3Ph

Densité rapportée à l'air. 1,134
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 vol.). 17
Poids de la molécule H^3Ph (poids de 2 vol.). 34

Découvert en 1783 par Gengembre.

Lorsqu'on chauffe du phosphore avec de la potasse, il se dégage un gaz qui s'enflamme spontanément au contact de l'air ; c'est de l'hydrogène phosphoré. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Hydrate de potassium.}}{3KHO} + 4Ph + 3H^2O = \underset{\text{Hypophosphite de potassium.}}{3KH^2PhO^2} + \underset{\text{Hydrogène phosphoré.}}{PhH^3}$$

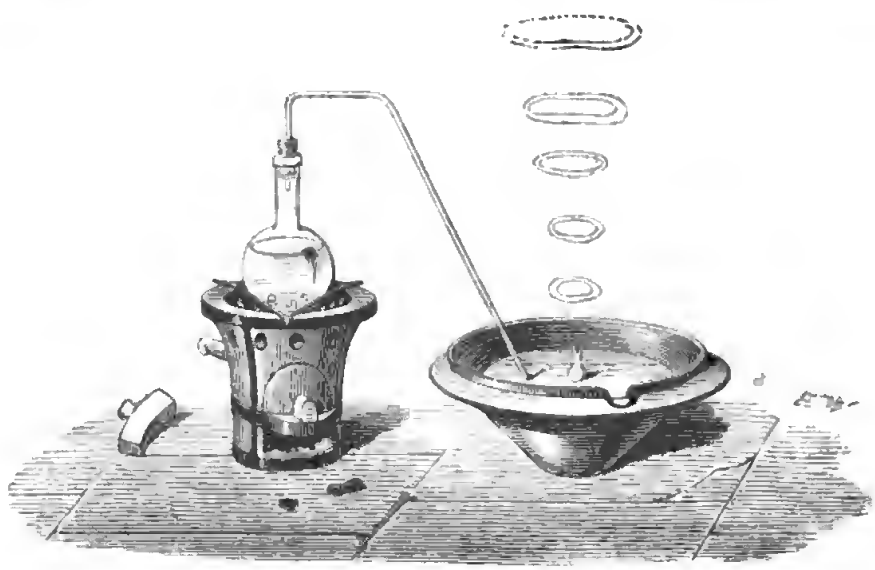


Fig. 67.

Préparation. — Pour préparer le gaz hydrogène phosphoré, on peut chauffer du phosphore avec un lait de chaux épais, dont

on remplit presque entièrement un ballon (*fig.* 67). On recueille le gaz sur l'eau ; dès que les bulles d'hydrogène phosphoré crèvent à la surface de l'eau, elles s'enflamment spontanément, en produisant une vive lumière et une fumée blanche. Il arrive souvent que celle-ci forme une couronne qui va s'élargissant à mesure qu'elle s'élève dans l'air.

Le même gaz, spontanément inflammable, se dégage lorsqu'on jette (*fig.* 68) dans l'eau du phosphure de calcium, substance brune que l'on obtient à l'état impur en faisant passer de la vapeur de phosphore sur des morceaux de craie incandescente. Ce phosphure de calcium décompose l'eau instantanément avec formation d'hypophosphite de calcium et d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

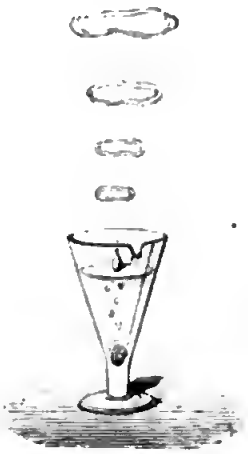


Fig. 68.

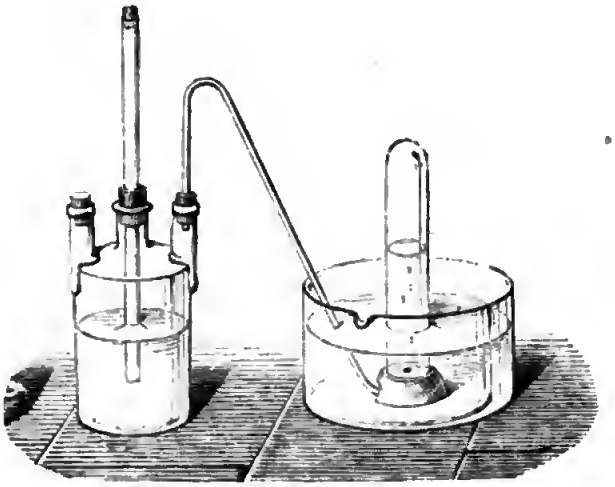


Fig. 69.

Mais lorsqu'on traite le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique, il laisse dégager un gaz hydrogène phosphoré (*fig.* 69), qui ne s'enflamme qu'à l'approche d'une bougie allumée.

Il prend naissance, dans ce cas, par double décomposition entre l'acide chlorhydrique et le phosphure de calcium. Le calcium s'unit au chlore pour former du chlorure de calcium, et l'hydrogène de l'acide chlorhydrique se porte sur le phosphore.

De même, lorsqu'on chauffe fortement dans une petite cornue de l'acide phosphoreux, il laisse dégager un hydro-

gène phosphoré qui ne s'enflamme point spontanément à l'air.

$$\underset{\text{Acide phosphoreux.}}{4H^3PhO^3} = \underset{\text{Hydrogène phosphoré.}}{H^3Ph} + \underset{\text{Acide phosphorique.}}{3H^3PhO^4}$$

Propriétés. — Le gaz ainsi préparé est incolore et possède une odeur alliacée. Il est très-peu soluble dans l'eau. Lorsqu'il est pur, il ne s'enflamme à l'air qu'à la température de 100° et brûle alors avec une flamme blanche très-éclairante. Mais comment expliquer cette différence de propriétés du gaz hydrogène phosphoré, spontanément ou non spontanément inflammable? Elle est due, d'après M. Paul Thenard, à cette circonstance que le gaz préparé à l'aide des premiers procédés indiqués plus haut renferme à l'état de mélange un phosphure H^4Ph^2. C'est un liquide très-volatil, extrêmement inflammable et dont la vapeur, répandue en très-petite quantité dans l'hydrogène phosphoré, communique à ce dernier la propriété de s'enflammer spontanément à l'air.

L'hydrogène phosphoré est souvent mélangé avec de l'hydrogène libre. On peut séparer les deux gaz en agitant le mélange avec du sulfate de cuivre, qui absorbe le premier avec formation de phosphure de cuivre noir.

La composition de l'hydrogène phosphoré H^3Ph rappelle celle de l'ammoniaque H^3Az, et l'analogie entre les deux gaz se révèle de plus par la propriété que possède le premier, comme le second, de s'unir à l'acide iodhydrique. Il existe un iodhydrate d'hydrogène phosphoré, corps solide très-bien défini et cristallisable en cubes brillants.

H^3Ph,HI iodhydrate d'hydrogène phosphoré.
H^3Az,HI iodhydrate d'ammoniaque.

Ajoutons qu'on a signalé l'existence d'un phosphure d'hydrogène solide, auquel on attribue la formule Ph^2H.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore sec sur du phosphore que l'on chauffe dans une petite cornue tubulée, il se

forme une combinaison liquide de chlore et de phosphore, que l'on condense dans un récipient refroidi. C'est le trichlorure de phosphore $PhCl^3$, liquide incolore, fumant, d'une densité de 1,45 ; il bout à 74°.

Je le verse dans l'eau ; il tombe d'abord au fond et disparaît ensuite rapidement en émettant des vapeurs blanches d'acide chlorhydrique et en formant de l'acide phosphoreux, qui reste dissous.

$$\underset{\text{Trichlorure de phosphore.}}{PhCl^3} + \underset{\text{3 molécules d'eau.}}{3H^2O} = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{H^3PhO^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3HCl}$$

Au contact d'un excès de chlore, le trichlorure de phosphore en absorbe deux atomes et se condense en un corps solide jaune cristallin, le pentachlorure de phosphore $PhCl^5$.

Ce corps décompose l'eau avec une énergie extrême, en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique.

$$\underset{\text{Pentachlorure de phosphore.}}{PhCl^5} + 4H^2O = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{H^3PhO^4} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{5HCl}$$

Au contact d'une petite quantité d'eau, il dégage de même de l'acide chlorhydrique et échange 2 atomes de chlore contre 1 atome d'oxygène, formant un liquide incolore qu'on nomme oxychlorure de phosphore.

$$\underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PhCl^5} + H^2O = 2HCl + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3}$$

Ce dernier corps est un liquide incolore, bouillant à 110°. Versé dans l'eau, il tombe au fond et se décompose immédiatement en acide chlorhydrique et en acide phosphorique.

$$\underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{\left[PhO\right]Cl^3} + \underset{\text{3 molécules d'eau.}}{\left.\begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\right\}O^3} = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{\left.\begin{matrix}PhO\\H^3\end{matrix}\right\}O^3} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{3HCl}$$

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE

En se combinant avec l'oxygène, le phosphore forme, indépendamment d'un oxyde peu connu, deux anhydrides ou acides anhydres, savoir :

L'anhydride phosphoreux. . . . Ph^2O^3
L'anhydride phosphorique. . . . Ph^2O^5

En fixant trois molécules d'eau, ces deux anhydrides se convertissent en acide phosphoreux et en acide phosphorique.

$$Ph^2O^3 + 3H^2O = \underset{\text{Acide phosphoreux.}}{2H^3PhO^3}$$

$$Ph^2O^5 + 3H^2O = \underset{\text{Acide phosphorique.}}{2H^3PhO^4}$$

Indépendamment de ces deux acides, il en existe un autre moins oxygéné, savoir l'acide hypophosphoreux H^3PhO^2, dont on ne connaît pas l'anhydride. Ces trois acides renferment, pour 3 atomes d'hydrogène et 1 atome de phosphore, des quantités croissantes d'oxygène ; ils constituent en quelque sorte des degrés d'oxydation de l'hydrogène phosphoré.

H^3Ph. . . . hydrogène phosphoré.
H^3PhO. . . . manque.
H^3PhO^2. . . acide hypophosphoreux.
H^3PhO^3. . . acide phosphoreux.
H^3PhO^4. . . acide phosphorique.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

H^3PhO^2

Il se produit un hypophosphite soluble lorsqu'on fait bouillir le phosphore avec un lait de chaux ou avec une solution concentrée de baryte.

En traitant la solution du sel de barium par l'acide sulfurique, on obtient une solution d'acide hypophosphoreux et un précipité de sulfate de barium, qu'on sépare par le filtre. La liqueur, convenablement concentrée, laisse un résidu sirupeux incolore, très-acide, qui constitue l'acide hypophosphoreux. Fortement chauffé, l'acide hypophosphoreux se convertit en acide

phosphorique en dégageant de l'hydrogène phosphoré. Il est doué de propriétés réductrices très-énergiques. Il décompose instantanément les sels de mercure, d'argent, d'or, et met le métal en liberté. Ajouté en excès à une solution de sulfate de cuivre, il en précipite, à l'aide d'une douce chaleur, de l'hydrure de cuivre Cu^2H^2, qui se décompose à 100° en cuivre et en hydrogène.

ACIDE PHOSPHOREUX
H^3PhO^3

Il se forme par l'action de l'eau sur le trichlorure de phosphore, en vertu de la réaction indiquée plus haut (p. 170). Pour l'obtenir à l'état de pureté, il suffit d'évaporer la liqueur acide qui résulte de cette réaction, et de chauffer le résidu sirupeux dans une capsule de platine jusqu'à ce qu'il commence à développer une odeur d'hydrogène phosphoré. Par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline qui constitue l'acide phosphoreux.

Exposés au contact de l'air, ces cristaux en attirent l'humidité et se résolvent en un liquide très-acide; ils fondent à une douce chaleur et se décomposent à une température élevée, en se transformant en hydrogène phosphoré et en acide phosphorique.

Comme l'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux est doué de propriétés réductrices.

Expérience. J'en ajoute une solution à une solution d'azotate d'argent, et j'obtiens, en chauffant légèrement, un précipité gris d'argent métallique; il se forme en même temps de l'acide phosphorique et l'acide azotique devient libre.

L'acide phosphoreux renferme 3 atomes d'hydrogène, dont 2 peuvent être remplacés par une quantité équivalente de métal. C'est ce qu'on exprime en disant qu'il est bibasique.

La composition des phosphites neutres est exprimée par la formule R^2HPhO^3, dans laquelle R exprime un métal analogue au sodium ou au potassium.

ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE
Ph^2O^5

On l'obtient en brûlant du phosphore dans un grand ballon rempli d'air sec. Il se produit d'abondantes fumées blanches qui se condensent sur les parois du vase en flocons présentant l'apparence de la neige. Ce corps est l'acide phosphorique anhydre. Exposé à l'air, il en condense l'humidité et se convertit en acide métaphosphorique. Projeté dans l'eau, il s'y dissout en faisant entendre un sifflement analogue à celui que produit un fer rouge.

L'anhydride phosphorique se volatilise au rouge sombre. Il est indécomposable par la chaleur.

ACIDE PHOSPHORIQUE
H^3PhO^4

On peut obtenir cet acide en oxydant le phosphore par l'acide azotique. L'opération est, sinon dangereuse, du moins difficile à conduire, lorsqu'on emploie le phosphore ordinaire, à cause de la violence de la réaction. Elle réussit très-bien avec le phosphore rouge en poudre. On le chauffe dans une cornue, munie d'un récipient, avec de l'acide azotique moyennement concentré. Lorsqu'il a entièrement disparu, on concentre la liqueur acide dans une capsule de platine, après y avoir ajouté une certaine quantité d'acide azotique. Lorsque les dernières portions de cet acide ont été chassées, on ajoute de nouveau une petite quantité d'eau et on abandonne la liqueur sirupeuse dans une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. L'acide phosphorique se dépose, au bout de quelque temps, sous forme de cristaux prismatiques, durs, transparents.

Exposés à l'air, ces cristaux en attirent l'humidité et tombent en déliquescence. Leur solution est très-acide. Elle ne coagule pas la solution de blanc d'œuf. Elle ne trouble pas la solution de chlorure de barium, mais elle forme un précipité blanc de phos-

phate ammoniaco-magnésien dans une solution de sulfate de magnésie, lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque. Elle donne, dans l'azotate d'argent additionné d'ammoniaque, un précipité jaune, qui est du phosphate triargentique Ag^3PhO^4.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

Lorsqu'on le chauffe longtemps à 213°, l'acide phosphorique perd de l'eau et se convertit en un nouvel acide qu'on nomme *pyrophosphorique*. 2 molécules d'acide phosphorique, après avoir perdu une molécule d'eau, se joignent et forment une seule molécule d'acide pyrophosphorique.

$$\left.\begin{matrix} H^3PhO^4 \\ H^3PhO^4 \end{matrix}\right\} - H^2O = H^4Ph^2O^7$$

2 molécules d'acide phosphorique. — Acide pyrophosphorique.

Le résidu constitue une masse opaque demi-cristalline, presque entièrement formée d'acide pyrophosphorique.

Expérience. Je la dissous dans l'eau et je verse la solution dans une solution d'azotate d'argent; il se forme un précipité blanc de pyrophosphate d'argent $Ag^4Ph^2O^7$.

$$H^4Ph^2O^7 + 4AgAzO^3 = Ag^4Ph^2O^7 + 4HAzO^3$$

Acide pyrophosphorique. — Azotate d'argent. — Pyrophosphate d'argent. — Acide azotique.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, l'acide pyrophosphorique fixe de nouveau une molécule et passe à l'état d'acide phosphorique par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE

Lorsqu'on chauffe au rouge de l'acide phosphorique, dans un creuset de platine, on obtient par le refroidissement une masse vitreuse, dure, transparente; c'est l'acide *métaphosphorique*.

Il a pris naissance aux dépens de l'acide phosphorique, auquel la chaleur a enlevé une molécule d'eau.

$$H^3PhO^4 - H^2O = HPhO^3$$

Acide phosphorique. — Acide métaphosphorique.

Expériences. Je dissous l'acide métaphosphorique dans l'eau froide et je verse la liqueur acide dans une solution d'azotate d'argent; il se forme immédiatement un précipité blanc de métaphosphate d'argent.

$$\underset{\text{Acide métaphosphorique.}}{HPhO^3} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{AgAzO^5} = \underset{\text{Métaphosphate d'argent.}}{AgPhO^3} + \underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^5}$$

En versant quelques gouttes de la solution acide dans du blanc d'œuf délayé dans l'eau, je vois se former un abondant précipité blanc. Nous savons que l'acide phosphorique ordinaire ne trouble pas la solution du blanc d'œuf. Ajoutons que le même acide métaphosphorique prend naissance lorsqu'on jette l'anhydride phosphorique dans une grande quantité d'eau froide, ou lorsqu'on le laisse tomber en déliquescence dans un air humide (p. 173). Dans ces circonstances, il ne prend qu'une seule molécule d'eau.

$$\underset{\text{Anhydride phosphorique.}}{Ph^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide métaphosphorique.}}{2HPhO^3}$$

Les expériences précédentes établissent l'existence de trois acides phosphoriques hydratés qui se distinguent et par leur composition et par leurs propriétés. A ces trois acides correspondent trois sels d'argent, et l'on voit que ceux-ci ne diffèrent des acides que parce qu'ils renferment de l'argent substitué à l'hydrogène, substitution qui se fait atome par atome.

ACIDES.	SELS D'ARGENT.
$H^3Ph\,O^4$ phosphorique.	$Ag^3Ph\,O^5$ phosphate triargentique.
$H^4Ph^2O^7$ pyrophosphorique.	$Ag^4Ph^2O^7$ pyrophosphate argentique.
$H\,Ph\,O^3$ métaphosphorique.	$Ag\,Ph\,O^3$ métaphosphate argentique.

ARSENIC

As

Densité de vapeur rapportée à l'air. 10,37
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène. 150

Découvert par A. Schrœder, en 1694.

On trouve abondamment dans la nature un minéral qui renferme du fer, du soufre et de l'arsenic, et qu'on désigne sous le

nom de *mispickel;* c'est un sulfoarséniure de fer. Lorsqu'on le chauffe fortement, il dégage de l'arsenic et laisse un résidu de sulfure de fer.

$$\underset{\text{Mispickel.}}{FeSAs} = \underset{\text{Sulfure de fer.}}{FeS} + As$$

L'opération s'exécute en grand dans des cylindres de terre placés horizontalement dans un fourneau. L'arsenic vient se sublimer dans des tubes en tôle que l'on engage dans l'extrémité ouverte des cylindres qui dépassent le fourneau. On facilite le départ de l'arsenic en ajoutant une certaine quantité de fer métallique.

Propriétés. — Récemment sublimé, l'arsenic se présente sous forme d'une masse cristalline, d'un gris d'acier, donée de l'éclat métallique. La forme des cristaux est celle d'un rhomboèdre aigu. Leur densité est égale à 5,7 environ.

L'arsenic se volatilise au rouge sombre sans fondre. Lorsqu'il est chauffé sous une forte pression, il fond en un liquide transparent.

Expériences. 1. Il s'oxyde lorsqu'on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène. J'en projette une petite quantité sur un charbon ardent et je vois des vapeurs blanches s'élever dans l'air; je perçois en même temps une odeur alliacée qui est caractéristique.

Fig. 70.

2. Je chauffe fortement un fragment d'arsenic déposé dans la branche horizontale d'une cloche courbe qui renferme de l'oxygène (*fig.* 70); l'arsenic s'enflamme, répand une lumière bleuâtre et des vapeurs blanches d'acide arsénieux.

3. Voici un flacon rempli de chlore sec; j'y laisse tomber de l'arsenic en poudre et je vois chaque parcelle de ce corps simple briller d'une vive lumière. Le feu qui éclate témoigne de l'éner-

gie de la combinaison. L'arsenic, s'unissant avec le chlore, se convertit en un trichlorure $AsCl^3$. Ce corps constitue un liquide bouillant à 134°. L'eau le décompose en acide chlorhydrique et en acide arsénieux.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

H^3As

Pour le préparer, on fait réagir l'acide chlorhydrique sur l'arséniure de zinc.

$$\underset{\text{Arséniure de zinc}}{Zn^3As^2} + 6HCl = \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2H^3As} + \underset{\text{Chlorure de zinc.}}{3ZnCl^2}$$

C'est un gaz qu'il faut manier avec une prudence extrême, car il est très-délétère. Gehlen mourut pour en avoir respiré quelques bulles.

L'hydrogène arsénié est incolore; son odeur est pénétrante, alliacée. Sa densité, rapportée à l'hydrogène, est égale à 38. Il se décompose au rouge en arsenic et en hydrogène. Il brûle à l'air, au contact d'une bougie allumée, avec une flamme bleuâtre et en donnant des fumées d'acide arsénieux. En même temps, les parois de l'éprouvette, où l'air ne pénètre que difficilement, se couvrent d'une couche noire d'arsenic; c'est l'effet d'une combustion incomplète.

L'eau ne dissout qu'un cinquième de son volume d'hydrogène arsénié.

ACIDE ARSÉNIEUX ANHYDRE OU ANHYDRIDE ARSÉNIEUX

As^2O^3

Préparation. — Ce corps dangereux s'obtient, dans les arts, par le grillage des minerais arsénifères, et principalement du mispickel (p. 175). On nomme grillage une opération qui consiste à chauffer les minerais au contact de l'air, et qui a pour effet de fixer de l'oxygène sur leurs éléments oxydables. Dans le cas qui nous occupe, il se forme, entre autres produits, l'acide arsénieux anhydre, qui se volatilise et vient se condenser soit dans de

grandes cheminées horizontales, soit dans un vaste bâtiment renfermant de nombreux compartiments communiquant les uns avec les autres. On le recueille sous forme pulvérulente et on le sublime dans des chaudières de fonte surmontées de cylindres de tôle, où il se condense.

Propriétés. — Récemment sublimé, il se présente sous forme d'une masse vitreuse; mais bientôt il perd sa transparence et devient d'un blanc laiteux. Il prend l'aspect de la porcelaine. Lorsqu'on casse un tel fragment, on trouve ordinairement au centre une partie encore transparente et vitreuse.

L'anhydride arsénieux peut donc revêtir deux formes différentes : l'acide vitreux est amorphe, l'acide *porcelainé* est cristallin. Ce dernier se forme lentement par suite d'un travail moléculaire qui s'accomplit dans le sein de la masse vitreuse amorphe.

L'acide arsénieux cristallise en octaèdres réguliers ou en tétraèdres; quelquefois, mais plus rarement, en prismes rhomboïdaux droits. Il est dimorphe.

Il se dissout lentement dans l'eau froide ; il y est peu soluble, et l'on constate, à cet égard, de curieuses différences entre l'acide opaque et l'acide vitreux. Celui-ci est trois fois plus soluble que l'autre; tandis que 1 partie d'acide vitreux se dissout dans 25 parties d'eau à 15°, 1 partie d'acide opaque exige, pour se dissoudre, 80 parties d'eau à la même température.

La solution aqueuse d'anhydride arsénieux rougit faiblement le tournesol. Elle est presque sans saveur. On peut admettre qu'elle renferme de l'acide arsénieux normal H^3AsO^3, correspondant à l'acide phosphoreux normal H^3PhO^3 ; mais cet hydrate ne se sépare jamais de l'eau au sein de laquelle il est dissous. Par l'évaporation, la solution laisse déposer l'anhydride As^2O^3.

$$2H^3AsO^3 = As^2O^3 + 3H^2O$$

La solution aqueuse d'acide arsénieux, neutralisée par l'ammoniaque, donne, avec le sulfate de cuivre, un précipité vert d'arsénite de cuivre (vert de Scheele); avec l'azotate d'argent, un précipité jaune d'arsénite d'argent.

L'anhydride arsénieux se dissout plus facilement dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau. Lorsqu'on plonge dans cette solution une lame de cuivre, celle-ci se recouvre d'un dépôt d'arsenic. Lorsqu'on y introduit une lame de zinc, il s'en dégage de l'hydrogène arsénié. En effet, le zinc déplaçant l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, il se forme, par l'action de cet hydrogène sur l'acide arsénieux, de l'eau et de l'hydrogène arsénié.

$$\underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2O^3} + 6H^2 = 3H^2O + \underset{\text{Hydrogène arsénié.}}{2AsH^3}$$

Appareil de Marsh. — Cette action réductrice qu'exerce l'hydrogène naissant sur l'acide ou l'anhydride arsénieux est mise à profit pour la recherche de cet acide à l'aide de l'*appareil de Marsh*.

Expérience. Voici un flacon qui renferme du zinc pur et de l'eau acidulée d'acide sulfurique (*fig.* 71). Ce mélange dégage de l'hydrogène, qui s'échappe par la pointe effilée d'un tube courbé à angle obtus ; j'enflamme ce gaz et je le vois brûler avec une flamme pâle caractéristique. Par le tube à entonnoir, j'introduis maintenant dans le flacon quelques gouttes d'une solution d'acide arsénieux. Au bout de quelques instants, l'aspect de la flamme change ; elle devient bleuâtre, s'allonge et répand des fumées blanches, et, si je l'écrase avec une soucoupe de porcelaine blanche, je vois celle-ci se couvrir de larges taches d'un brun noir. C'est de l'arsenic. Il est formé, dans l'intérieur de la flamme, par suite de la décomposition qu'éprouve, dans les parties centrales du jet de gaz incandescent, l'hydrogène arsénié que celui-ci renferme.

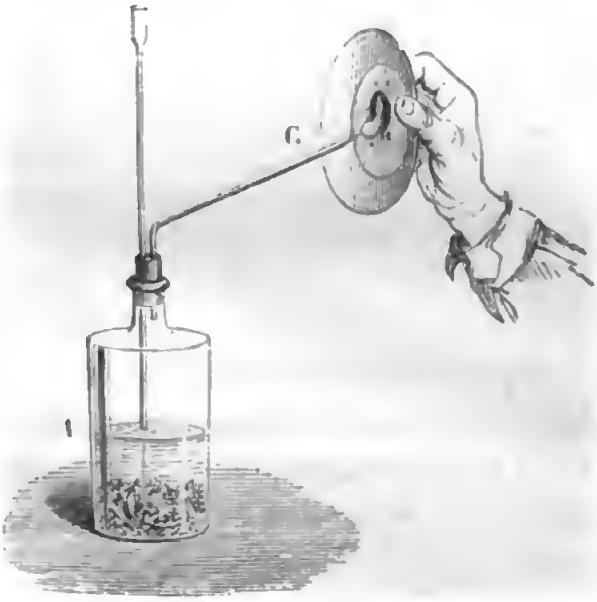


Fig. 71.

La figure 72 représente l'appareil de Marsh dans une des formes perfectionnées. L'hydrogène mêlé d'hydrogène arsénié traverse d'abord un tube B rempli de coton cardé, propre à arrêter les petites gouttes qui pourraient être entraînées; il se rend ensuite dans un tube étroit entouré d'une bande de clinquant et chauffé au rouge dans une grille sur une certaine étendue. L'hydrogène arsénié s'y décompose en hydrogène et en arsenic, qui se condense en un anneau noir miroitant dans la partie froide du tube.

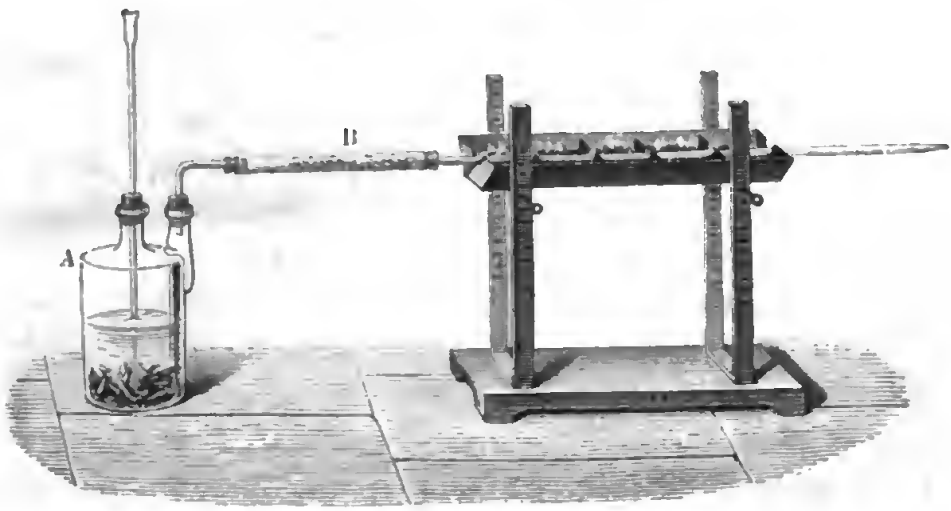


Fig. 72.

Tel est l'appareil de Marsh, qui permet de déceler dans une liqueur les moindres traces d'acide arsénieux ou d'acide arsénique. Il est d'un secours précieux dans les recherches médico-légales auxquelles donne lieu l'acide arsénieux, qui est un poison redoutable.

ACIDE ARSÉNIQUE
H^3AsO^4

Lorsqu'on chauffe l'acide arsénieux avec l'acide azotique d'une densité de 1,35, il s'oxyde et se convertit en acide arsénique. Il se dégage des vapeurs rouges, et l'on obtient, par une concentration convenable, une liqueur sirupeuse. Abandonnée longtemps

dans un endroit frais, celle-ci laisse déposer des cristaux incolores qui constituent un hydrate $2H^3AsO^4 + H^2O$ (E. Kopp). Ces cristaux sont très-déliquescents et se dissolvent dans l'eau avec production de froid. Ils fondent à 100° en perdant leur eau de cristallisation. Il reste une masse formée par des aiguilles fines et qui constitue l'acide arsénique normal H^3AsO^4.

Chauffé pendant quelque temps de 140 à 180°, cet acide perd de l'eau et se convertit en acide *pyroarsénique* $H^4As^2O^7$.

$$\underset{\text{Acide arsénique.}}{2H^3AsO^4} - H^2O = \underset{\text{Acide pyroarsénique.}}{H^4As^2O^7}$$

Entre 200 et 206°, une nouvelle quantité d'eau se dégage et il reste, après le refroidissement, une masse pâteuse, nacrée, qui est l'acide *métarsénique* $HAsO^3$.

$$\underset{\text{Acide arsénique.}}{H^3AsO^4} - H^2O = \underset{\text{Acide métarsénique.}}{HAsO^3}$$

On le voit, par leur mode de formation et leur constitution, les acides arsénique, pyroarsénique et métarsénique sont complétement analogues aux acides correspondants du phosphore (page 162).

Lorsqu'on chauffe l'acide métarsénique au rouge obscur, il perd tout son hydrogène à l'état d'eau, et se convertit en anhydride arsénique As^2O^5.

$$\underset{\text{Acide métarsénique.}}{2HAsO^3} - H^2O = \underset{\text{Anhydride arsénique.}}{As^2O^5}$$

A cette température, cet anhydride fond. Au rouge vif, il se décompose en acide arsénieux anhydre et en oxygène.

$$\underset{\text{Anhydride arsénique.}}{As^2O^5} = \underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2O^3} + O^2$$

Exposé à l'air, il en attire l'humidité, mais très-lentement. Lorsqu'on le traite par l'eau, il exige un certain temps pour s'y dissoudre.

L'acide arsénique normal est très-soluble dans l'eau. Sa solu-

tion rougit fortement le tournesol et possède une saveur très-acide. Elle est réduite par l'hydrogène naissant comme celle de l'acide arsénieux. Neutralisée par l'ammoniaque, elle forme, dans la solution de sulfate de cuivre, un précipité blanc bleuâtre; dans la solution d'azotate d'argent, un précipité rouge brique. L'hydrogène sulfuré ne la précipite pas immédiatement. La solution d'acide sulfureux réduit l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux. L'hydrogène sulfuré, ajouté à la liqueur, donne alors immédiatement un précipité jaune de sulfure d'arsenic As^2S^3.

COMPOSÉS SULFURÉS DE L'ARSENIC

On en connaît trois, savoir :

Le réalgar ou bisulfure d'arsenic. . .	As^2S^2
L'orpiment ou trisulfure.	As^2S^3
Le pentasulfure.	As^2S^5

Le *réalgar* se rencontre dans la nature à l'état de cristaux rouges transparents, qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique.

On l'obtient sous forme d'une masse rouge, à cassure conchoïde, en fondant 75 parties d'arsenic avec 32 parties de soufre. Il est fusible et peut cristalliser lorsqu'on le laisse refroidir lentement. Fortement chauffé en vase clos, il entre en ébullition et distille sans altération : lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle en formant de l'acide arsénieux anhydre et du gaz sulfureux.

Expérience. Dans une solution d'acide arsénieux, je verse de l'hydrogène sulfuré : la liqueur se colore en jaune sans se troubler, mais il suffit d'y laisser tomber une goutte d'acide chlorhydrique pour qu'un précipité jaune serin floconneux s'y forme sur-le-champ.

$$\underset{\text{Anhydride arsénieux.}}{As^2O^3} + 3H^2S = \underset{\text{Sulfide arsénieux.}}{As^2S^3} + 3H^2O$$

On voit que ce trisulfure d'arsenic répond, par sa composition, à l'anhydride arsénieux ; il présente la même composition

que l'orpiment qu'on rencontre dans la nature. On l'obtient aussi en fondant ensemble de l'arsenic et du soufre dans des proportions convenables. Il se dissout facilement dans l'ammoniaque.

En faisant réagir pendant très-longtemps l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide arsénique, on obtient un précipité jaune pâle qui est un pentasulfure d'arsenic.

$$\underset{\text{Acide arsénique.}}{2H^3AsO^4} + 5H^2S = \underset{\text{Pentasulfure d'arsenic.}}{As^2S^5} + 8H^2O$$

Il correspond à l'anhydride arsénique.

$$\underset{\text{Anhydride arsénique.}}{As^2O^5} \qquad \underset{\text{Pentasulfure d'arsenic.}}{As^2S^5}$$

ANTIMOINE

Voici un corps qu'on a coutume de ranger parmi les métaux. Il en possède, en effet, l'éclat, la conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité ; mais ces propriétés physiques ne sauraient prévaloir, dans l'œuvre de la classification chimique, contre les analogies les plus évidentes. Par ses affinités, par la nature et la constitution de ses composés, l'antimoine prend sa place à côté de l'arsenic, qui se rattache lui-même au phosphore et à l'azote.

Extraction de l'antimoine. — Le minerai d'antimoine, qui est un sulfure, était connu des anciens. On en retire le métal par un procédé très-simple. On sépare préalablement le sulfure de sa gangue, par voie de fusion ; on le grille ensuite, c'est-à-dire qu'on le chauffe au contact de l'air. Le soufre se dégage en grande partie à l'état de gaz sulfureux, et l'antimoine se convertit en oxyde renfermant encore du sulfure non décomposé. On pulvérise le tout et on mêle la poudre avec du poussier de charbon imprégné de soude. Ce mélange étant calciné dans des creusets, l'oxyde d'antimoine est réduit par le charbon, et une portion du sulfure est réduite. De même, par l'action combinée de l'oxyde de sodium et du charbon, il se forme de l'antimoine et du sulfure de

sodium, lequel, dissolvant une autre portion du sulfure d'antimoine, forme un flux qui surnage l'antimoine fondu; celui-ci se prend, par le refroidissement, en un *culot* ou *régule* facile à séparer de la scorie.

Un autre procédé d'extraction de l'antimoine consiste à fondre le sulfure avec du fer. Il se forme du sulfure de fer et de l'antimoine, qui se rassemble au fond des creusets en raison de sa densité plus grande.

Pour obtenir, dans les laboratoires, de l'antimoine parfaitement pur, il convient de réduire l'oxyde d'antimoine pur ou l'acide antimonique par le charbon.

Propriétés. — L'antimoine se présente sous forme d'un métal blanc, brillant, à reflets légèrement bleuâtres; il est cassant, et sa cassure est lamelleuse. Sa densité est égale à 6,715. Il fond vers 450°. Il se vaporise sensiblement à la chaleur blanche.

L'antimoine peut cristalliser. En laissant refroidir lentement de grandes masses de ce métal et en décantant la partie demeurée liquide, on l'obtient quelquefois sous forme de petits rhomboèdres aigus.

Chauffé au contact de l'air, l'antimoine attire l'oxygène et se convertit en oxyde Sb^2O^5.

Expérience. J'introduis un globule d'antimoine dans une petite cavité creusée dans un morceau de charbon, et je dirige sur le métal le dard d'un chalumeau. Il rougit et répand des vapeurs blanches, et, si je projette le globule incandescent sur le sol, il se divise en une multitude de globules plus petits, qui rebondissent dans l'air comme autant d'étincelles, dont chacune laisse derrière elle une traînée de fumée.

Nous savons d'ailleurs que l'antimoine en poudre, projeté dans une atmosphère de chlore sec, s'unit à ce corps en produisant un brillant phénomène de combustion (p. 115).

L'antimoine se rapproche de l'arsenic par la forme générale de ses combinaisons. Il existe un hydrogène antimonié qu'on n'a pas encore obtenu à l'état de pureté, mais qui renferme, selon toute apparence, SbH^3. Comme son analogue, l'hydrogène arsé-

nié, il se décompose par la chaleur; comme lui, il peut prendre naissance dans l'appareil de Marsh (p. 180), par l'action de l'hydrogène naissant sur une solution antimonique. Comme lui, il donne, à l'aide de cet appareil, des taches et des anneaux qu'il importe de ne pas confondre avec ceux formés par l'arsenic.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE

On en connaît deux, savoir :

Un trichlorure. . . . . $SbCl^3$
Un pentachlorure. . . . . $SbCl^5$

Le trichlorure $SbCl^3$, anciennement connu sous le nom de *beurre d'antimoine*, se forme par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure (p. 94). On le prépare généralement, dans les laboratoires, à l'aide du résidu de la préparation de l'hydrogène sulfuré. C'est un liquide acide qu'on distille dans une cornue de verre munie d'un récipient. On change celui-ci dès que le chlorure d'antimoine, qui passe à la distillation, commence à se prendre en une masse cristalline dans le col du récipient.

Ce chlorure est solide, transparent, incolore. Il fond à 73°,2 et bout à 230°. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, en formant une solution incolore; mais lorsqu'on ajoute de l'eau à cette liqueur, il se forme un abondant précipité blanc, connu depuis longtemps sous le nom de *poudre d'Algaroth*. C'est un oxychlorure dont la composition ne paraît pas constante. Il en existe un qui renferme SbOCl, et qu'on peut envisager comme du chlorure d'antimoine, dont 2 atomes de chlore ont été remplacés par 1 atome d'oxygène.

$SbCl^3$	$SbO.Cl$
Chlorure d'antimoine.	Oxychlorure d'antimoine. (Chlorure d'antimonyle.)

Il prend naissance par double décomposition, en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Chlorure d'antimoine.}}{SbCl^3} + H^2O = 2HCl + \underset{\text{Oxychlorure d'antimoine.}}{SbOCl}$$

Le *perchlorure d'antimoine* $SbCl^5$ se forme par l'action d'un excès de chlore sur l'antimoine ou sur le trichlorure. C'est un liquide jaune, qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Il est volatil, mais on ne peut le distiller sans lui faire éprouver une décomposition partielle, en chlore et en trichlorure. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et se convertit en une masse cristalline, qui constitue du perchlorure hydraté. Lorsqu'on y ajoute une grande quantité d'eau, il se décompose avec dégagement de chaleur, en formant de l'acide pyroantimonique et de l'acide chlorhydrique.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE

On en connaît deux qui correspondent aux anhydrides du phosphore et de l'arsenic, savoir :

L'oxyde d'antimoine.. . . . . Sb^2O^3
L'anhydride antimonique.. . . Sb^2O^5

L'acide antimonique normal H^3SbO^4, correspondant aux acides phosphorique et arsénique, n'est point connu à l'état de liberté, mais on connaît sous le nom d'acide antimonieux anhydre (anhydride antimonieux) un dérivé de cet acide; ce corps représente l'antimoniate d'antimoine Sb^2O^4. On peut l'envisager comme dérivant de l'acide antimonique, par la substitution d'un atome d'antimoine à 3 atomes d'hydrogène :

H^3SbO^4 acide antimonique.
$\overset{\text{III}}{Sb}SbO^4$ antimoniate d'antimoine (acide antimonieux anhydre)

Il existe un acide pyroantimonique et un acide métantimonique, qui sont analogues aux acides correspondants du phosphore :

$H^4Sb^2O^7$ acide pyroantimonique.
$HSbO^3$ acide métantimonique.

OXYDE D'ANTIMOINE.
Sb^2O^3

On l'obtient en oxydant le métal à l'air. L'opération peut se faire dans deux creusets que l'on superpose, et dont le supérieur

est percé d'une ouverture qui donne accès à l'air. On les chauffe au rouge dans un fourneau; après le refroidissement, on trouve le métal converti partiellement en aiguilles brillantes que les anciens nommaient *fleurs argentines d'antimoine*. Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits auxquels sont mélangés quelques octaèdres réguliers. L'oxyde d'antimoine cristallise sous ces deux formes : il est dimorphe, et présente le même genre de dimorphisme que l'anhydride arsénieux (p. 178). On exprime cela en disant que ces deux corps sont *isodimorphes*.

Lorsqu'on verse une solution de soude caustique, ou mieux de carbonate de soude, dans une solution de chlorure d'antimoine, il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un précipité blanc, qui est l'hydrate antimonique.

$$\underset{\text{Chlorure d'antimoine.}}{SbCl^3} + \underset{\text{Hydrate de sodium}}{3HNaO} = \underset{\text{Hydrate antimonieux.}}{H^3SbO^3} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{3NaCl}$$

Cet hydrate perd facilement une molécule d'eau pour se convertir en un autre hydrate $HSbO^2$, plus voisin de l'oxyde

$$\underset{\text{Hydrate antimonieux normal.}}{H^3SbO^3} - H^2O = HSbO^2$$

ANTIMONIATE D'ANTIMOINE
Sb^2O^4

Il se forme lorsqu'on chauffe longtemps à l'air l'oxyde d'antimoine, qui absorbe de l'oxygène, ou, lorsqu'on soumet à une forte calcination l'acide antimonique anhydre, qui perd de l'oxygène.

$$Sb^2O^3 + O = Sb^2O^4$$
$$Sb^2O^5 - O = Sb^2O^4$$

C'est une poudre blanche infusible, indécomposable par la chaleur, insoluble dans l'eau.

ANHYDRIDE ET ACIDES ANTIMONIQUES

Lorsqu'on chauffe de l'antimoine en poudre avec de l'acide azotique concentré, on obtient une poudre blanche qui est

l'acide métantimonique (antimonique de M. Fremy). Il renferme 1 atome d'hydrogène capable d'être remplacé par une quantité équivalente de métal et correspond, par conséquent, à l'acide métaphosphorique

$HPhO^3$	$HSbO^3$	$KSbO^3$
Acide métaphosphorique.	Acide métantimonique.	Métantimoniate de potassium.

Lorsqu'on le chauffe au rouge obscur, il perd de l'eau et se convertit en anhydride antimonique.

$$\underset{\text{Acide métantimonique.}}{2HSbO^3} - H^2O = \underset{\text{Anhydride antimonique.}}{Sb^2O^5}$$

Expérience. Je verse du perchlorure d'antimoine dans un excès d'eau : il se forme un précipité blanc, qui est l'acide pyroantimonique (métantimonique de M. Fremy). Il est, en effet, l'analogue de l'acide pyrophosphorique et renferme, comme lui, 4 atomes d'hydrogène.

$H^4Ph^2O^7$	$H^4Sb^2O^7$	$K^4Sb^2O^7$
Acide pyrophosphorique.	Acide pyroantimonique.	Pyroantimoniate de potassium.

On obtient, d'après M. Fremy, un pyroantimoniate de potassium, en chauffant l'acide métantimonique ou le métantimoniate de potassium avec de la potasse, au creuset d'argent.

$$\underset{\text{Métantimoniate de potassium.}}{2KSbO^3} + 2KHO = \underset{\text{Pyroantimoniate de potassium.}}{K^4Sb^2O^7} + H^2O$$

Le métantimoniate peut être extrait, à l'aide de l'eau qui le dissout, de la masse blanche que les anciens connaissaient sous le nom d'*antimoine diaphorétique*, et qu'on obtient en faisant déflagrer, dans un creuset rougi au feu, un mélange de 2 parties de nitre (azotate de potassium) et de 1 partie d'antimoine en poudre. L'eau froide enlève d'abord à cette masse de l'azotite de potassium, puis du métantimoniate. La solution de ce sel donne, par l'acide chlorhydrique, un précipité blanc d'acide métantimonique.

SULFURES D'ANTIMOINE

On en connaît deux, savoir :

Le sulfure antimonieux ou sulfure d'antimoine. . . Sb^2S^3
Le sulfure antimonique ou persulfure d'antimoine . Sb^2S^5

Le sulfure Sb^2S^3 se présente à l'état cristallisé et à l'état amorphe.

Cristallisé, il existe dans la nature et forme le minéral connu sous le nom de *stibine*. On l'extrait de sa gangue par voie de fusion, et on l'obtient ainsi en masses grises formées par des aiguilles brillantes, douées de l'éclat métallique.

Amorphe, il constitue le précipité orangé que l'hydrogène sulfuré produit dans la solution du chlorure d'antimoine. Ce précipité n'est point soluble dans l'ammoniaque, mais il se dissout dans le sulfure d'ammonium et dans les sulfures alcalins.

Le sulfure d'antimoine est réduit par l'hydrogène à une température élevée : il se forme de l'hydrogène sulfuré, il reste de l'antimoine.

Chauffé à l'air, le sulfure d'antimoine s'oxyde avec formation de gaz sulfureux et d'oxyde d'antimoine. Le résidu, incomplétement grillé, fond au rouge et se prend, par le refroidissement, en une masse vitreuse brune qu'on désigne sous le nom de *verre d'antimoine*. — C'est un oxysulfure impur, qui paraît renfermer le composé $Sb^2S^2O = \left.\begin{matrix}SbS\\SbS\end{matrix}\right\}O$.

On désigne sous le nom de *kermès* un sulfure d'antimoine amorphe, coloré en brun, et qui renferme à l'état de mélange une quantité variable d'antimonite sodique, ainsi que des traces de sulfure de sodium. On l'obtient en faisant bouillir du sulfure d'antimoine, finement pulvérisé (1 partie), avec une solution de carbonate de soude (22,5 parties de cristaux de soude dissous dans 250 parties d'eau). On filtre la liqueur bouillante et on la laisse refroidir à l'abri du contact de l'air. Du jour au lendemain, elle dépose de beaux flocons d'un brun velouté, qui constituent le kermès.

Dans cette opération, le carbonate de sodium se comporte comme ferait l'oxyde de sodium, l'acide carbonique ne prenant aucune part à la réaction. L'oxyde de sodium forme donc par double décomposition, avec une portion du sulfure d'antimoine, du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine. Le sulfure de sodium ainsi formé dissout du sulfure d'antimoine; mais il en dissout plus à chaud qu'à froid, de telle sorte qu'une partie du sulfure d'antimoine se dépose par le refroidissement, retenant une trace du sulfure alcalin. L'oxyde d'antimoine qui a pris naissance en même temps se dissout, de son côté, dans la liqueur alcaline, et une portion de l'antimonite ainsi formé se dépose, par le refroidissement, en petits cristaux qu'on trouve mêlés au kermès.

Les eaux-mères d'où le kermès s'est déposé donnent, par l'acide chlorhydrique, un précipité jaune qu'on nomme *soufre doré d'antimoine*. C'est du persulfure d'antimoine impur.

Ce persulfure possède une grande tendance à se combiner avec les sulfures alcalins. Lorsqu'on met en digestion du sulfure d'antimoine Sb^2S^3, finement pulvérisé, du soufre et de la soude caustique (ou un mélange de carbonate de sodium et de chaux), le sulfure d'antimoine se dissout peu à peu dans la liqueur, en fixant du soufre et en se combinant avec le sulfure de sodium formé. Le produit de la réaction est un sulfoantimoniate de sodium, qui se dépose en beaux cristaux du sein de la liqueur concentrée.

$$\underset{\text{Persulfure d'antimoine.}}{Sb^2S^5} + \underset{\text{Sulfure de sodium.}}{3Na^2S} = \underset{\text{Sulfoantimoniate de sodium.}}{2Na^3SbS^4}$$

Ces cristaux renferment 9 molécules d'eau de cristallisation.

Le sulfoantimoniate de sodium, ou *sel de Schlippe*, correspond à l'antimoniate de sodium normal, qui n'est pas connu.

$$\underset{\text{Acide antimonique normal.}}{H^3SbO^4} \quad \underset{\text{Antimoniate de sodium.}}{Na^3SbO^4} \quad \underset{\text{Sulfoantimoniate de sodium.}}{Na^3SbS^4}$$

Il est soluble dans l'eau, et sa solution donne avec l'acide chlorhydrique un dégagement d'hydrogène sulfuré et un précipité de pentasulfure d'antimoine.

$$2Na^3SbS^4 + 6HCl = 6NaCl + Sb^2S^5 + 3H^2S$$

L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, que nous venons d'étudier, forment un groupe de corps simples unis par la plus étroite analogie qui se manifeste par la composition atomique de leurs composés. Pour nous en convaincre, il nous suffira de considérer ici ces composés disposés en séries et groupés en tableau.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS

AzH^3 Ammoniaque.	PhH^3 Hydrogène phosphoré.	AsH^3 Hydrogène arsénié.	SbH^3 Hydrogène antimonié.

COMPOSÉS CHLORÉS

—	$PhCl^3$ Trichlorure de phosphore.	$AsCl^3$ Trichlorure d'arsenic.	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine.
—	$PhCl^5$ Pentachlorure de phosphore.	—	$SbCl^5$ Pentachlorure d'antimoine.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS

Az^2O^3 Anhydride azoteux.	Ph^2O^3 Anhydride phosphoreux.	As^2O^3 Anhydride arsénieux.	Sb^2O^3 Oxyde d'antimoine.
Az^2O^5 Anhydride azotique.	Ph^2O^5 Anhydride phosphorique.	As^2O^5 Anhydride arsénique.	Sb^2O^5 Anhydride antimonique.

—	H^3PhO^3 Acide phosphoreux.	H^3AsO^3 Acide arsénieux.	H^3SbO^3 Hydrate antimonieux normal.
$HAzO^2$ Acide azoteux.	—	—	$HSbO^2$ Hydrate d'antimoine.
—	H^3PhO^4 Acide phosphorique.	H^3AsO^4 Acide arsénique.	—
—	$H^4Ph^2O^7$ Acide pyrophosphorique.	$H^4As^2O^7$ Acide pyroarsénique.	$H^4Sb^2O^7$ Acide pyroantimonique.
$HAzO^3$ Acide azotique.	$HPhO^3$ Acide métaphosphorique.	$HAsO^3$ Acide métarsénique	$HSbO^3$ Acide métantimonique.

BORE

Découvert par Gay-Lussac et Thenard en 1808.

Le bore est le radical de l'acide borique. Il existe à l'état amorphe et à l'état cristallin. Amorphe, il forme une poudre verte; cristallisé, il se présente en octaèdres réguliers, offrant les mêmes modifications que le diamant (H. Sainte-Claire Deville). Le bore cristallisé est presque aussi dur que le diamant; il raye le rubis et peut servir à polir le diamant.

On l'obtient dans cet état en réduisant l'acide borique anhydre par un grand excès d'aluminium. Une partie de ce métal s'oxyde; l'excès dissout le bore mis en liberté et l'abandonne sous forme de cristaux en se solidifiant.

Le bore amorphe brûle à l'air à une température peu élevée et se convertit en anhydride borique. Il possède pour l'azote une affinité singulière. Au rouge sombre, il absorbe ce gaz avec dégagement de lumière. Chauffé dans une atmosphère de chlore, il s'y combine pour former un chlorure très-volatil $BoCl^3$.

ACIDE BORIQUE

H^3BoO^3

Découvert par Homberg en 1702.

On le trouve dans la nature à l'état libre, dans les cratères de certains volcans. Il existe en dissolution dans les *lagoni* de Monte-Rotondo, en Toscane. Ce sont de petits lacs boueux traversés par les émanations gazeuses que vomissent les fissures d'un sol volcanique. Ces émanations (*suffioni*) entraînent des traces sensibles d'acide borique, qui se dissolvent dans l'eau des *lagoni*. Évaporée, cette eau fournit l'acide borique.

A l'état de pureté, cet acide se présente en écailles nacrées un peu grasses au toucher. Il exige, pour se dissoudre, 35 parties d'eau à 10°, 25 parties d'eau à 20° et 12 parties ½ à 100°. Cette solution est faiblement acide. L'acide borique se dissout dans l'al-

cool. Enflammée, la solution alcoolique brûle avec une flamme verte.

Lorsqu'on chauffe l'acide borique dans un creuset de platine à une température voisine du rouge, il perd toute son eau, fond et se prend, par le refroidissement, en un verre transparent ; c'est l'anhydride borique.

$$\underset{\text{Acide borique.}}{2H^3BoO^3} = \underset{\text{Anhydride borique.}}{Bo^2O^3} + 3H^2O$$

Ce corps dissout, à la température rouge, un grand nombre de substances solides ; il donne alors, en se refroidissant, des masses vitreuses diversement colorées.

SILICIUM

Découvert par Berzélius en 1823.

Comme le bore, le silicium existe à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

Amorphe, il se présente sous forme d'une poudre brune. MM. Deville et Caron l'ont obtenu à l'état cristallisé, en projetant dans un creuset rouge un mélange de 3 parties de fluorure double de potassium et de silicium, de 1 partie de zinc grenaillé et de 1 partie de sodium. Il se forme du fluorure de sodium, et le silicium, mis en liberté, se dissout dans le zinc. Par le refroidissement, il s'en sépare, et on l'isole en dissolvant le culot de zinc dans l'acide chlorhydrique : le silicium reste sous forme de lamelles ou d'aiguilles brillantes. Ces cristaux, d'un gris d'acier foncé et doués de l'éclat métallique, sont formés par des chapelets d'octaèdres réguliers.

Lorsqu'on chauffe le silicium amorphe à l'air, il s'enflamme et se convertit en une poudre blanche, qui est l'anhydride silicique, SiO^2. Seul, parmi tous les acides, l'acide fluorhydrique l'attaque.

Chauffé dans une atmosphère de chlore, le silicium s'y combine et forme du chlorure de silicium, $SiCl^4$. On obtient ordinai-

rement ce composé en réduisant par le chlore un mélange incandescent d'acide silicique et de charbon.

$$\underset{\text{Acide silicique.}}{SiO^2} + 2Cl^2 + 2C = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{2CO} + \underset{\text{Chlorure de silicium.}}{SiCl^4}$$

Le chlorure de silicium est un liquide incolore, qui répand à l'air des vapeurs blanches ; il bout à 59°.

On connaît un fluorure de silicium, $SiFl^4$. C'est un gaz incolore qui répand à l'air des fumées blanches. Par une réaction caractéristique, l'eau le décompose en acide silicique gélatineux et en acide *hydrofluosilicique*.

$$\underset{\text{Fluorure de silicium.}}{3SiFl^4} + 4H^2O = \underset{\text{Acide silicique.}}{H^4SiO^4} + \underset{\text{Acide hydrofluosilicique.}}{2(H^2Fl^2,SiFl^4)}$$

Ce dernier reste en dissolution dans l'eau. Convenablement concentrée, cette solution forme une liqueur très-acide, qui est employée dans les laboratoires comme réactif.

ANHYDRIDE ET ACIDE SILICIQUES

L'anhydride silicique ou acide silicique anhydre est très-répandu dans la nature.

Le cristal de roche ou quartz est l'anhydride silicique pur. Il se présente en prismes à 6 pans terminés par des pyramides à 6 faces (*fig.* 73).

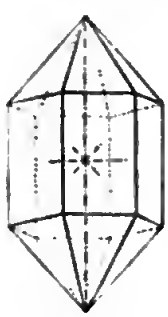


Fig. 73.

Infusible au feu de forge, le quartz subit la fusion visqueuse, lorsqu'on l'expose à la haute température du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Ni le charbon ni le potassium ne sont capables de lui enlever l'oxygène, même aux plus hautes températures. Il est inattaquable par les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique. Les solutions alcalines l'attaquent à peine à la température de l'ébullition ; mais, lorsqu'on le chauffe au rouge avec des alcalis ou des carbonates alcalins, il s'y combine pour former des silicates. Le silicate de potassium ou verre soluble est une masse vitreuse soluble dans l'eau. Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhy-

drique à cette solution, il se forme du chlorure de potassium, et l'acide silicique se précipite à l'état d'une masse gélatineuse, qui n'est point insoluble dans l'eau. On peut obtenir une solution d'acide silicique.

Expérience. J'ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution étendue de silicate de potassium. La liqueur demeure transparente : elle renferme l'acide silicique à l'état de solution. Je verse cette solution sur un tambour dont la base est formée par une membrane perméable, et qui plonge dans un vase rempli d'eau pure. Le chlorure de potassium va passer peu à peu à travers la membrane, comme font tous les corps cristallisés, et l'acide silicique reste dans le tambour à l'état de solution, comme font tous les corps amorphes et solubles dans l'eau. M. Graham a donné le nom de *dialyse* à cette séparation qu'effectuent certaines membranes, perméables aux solutions des corps cristallisés, qu'il nomme *cristalloïdes*, imperméables aux solutions des corps amorphes, qu'il nomme *colloïdes*. Ces expériences offrent une haute importance.

L'acide silicique qui reste ainsi en solution dans l'eau constitue probablement l'acide silicique normal $H^4SiO^4 = SiO^2 + 2H^2O$.

Cet hydrate n'est pas connu à l'état de pureté. Ebelmen a décrit un hydrate H^2SiO^3 qui constitue en quelque sorte un premier anhydride silicique.

$$\underset{\text{Acide silicique normal.}}{H^4SiO^4} - H^2O = \underset{\text{1er Anhydride silicique.}}{H^2SiO^3}$$

$$\underset{\text{Acide silicique normal.}}{H^4SiO^4} - 2H^2O = \underset{\text{Anhydride silicique.}}{SiO^2}$$

Il existe d'autres hydrates siliciques à composition plus complexe.

CARBONE

Le carbone des chimistes est le charbon pur. Tout le monde connaît cette substance noire, friable, légère, absolument fixe,

inaltérable à l'air à la température ordinaire, mais combustible lorsqu'on la chauffe à l'air, substance qui résulte de la calcination en vase clos des matières organiques et principalement du bois. Mais il s'en faut que le carbone revête toujours ces caractères. La nature nous offre ce corps à des états si divers, et l'art nous le procure sous des formes si distinctes qu'il est impossible d'appliquer une description générale à toutes les variétés connues de carbone. Quoi de plus différent, en effet, sous le rapport de l'aspect et des propriétés physiques que la suie que laisse déposer une flamme qui fume, ou le charbon de bois léger, poreux, opaque, et cette substance dure, dense, transparente que nous trouvons dans la nature sous forme de diamant. Et pourtant ces corps sont constitués essentiellement par une seule et même substance, le carbone : ils se rapprochent par cette propriété fondamentale de brûler dans l'oxygène, à une haute température, pour former du gaz carbonique.

Parmi les diverses formes que peut affecter le carbone et qui offrent un des exemples les plus curieux de dimorphisme, nous décrirons les suivantes :

Diamant. C'est le plus dur de tous les corps ; il raye tous les autres. Pour le tailler on l'use avec sa propre poussière.

On le trouve dans la nature à l'état cristallisé. Il affecte les formes de l'octaèdre régulier et des modifications qui en dérivent

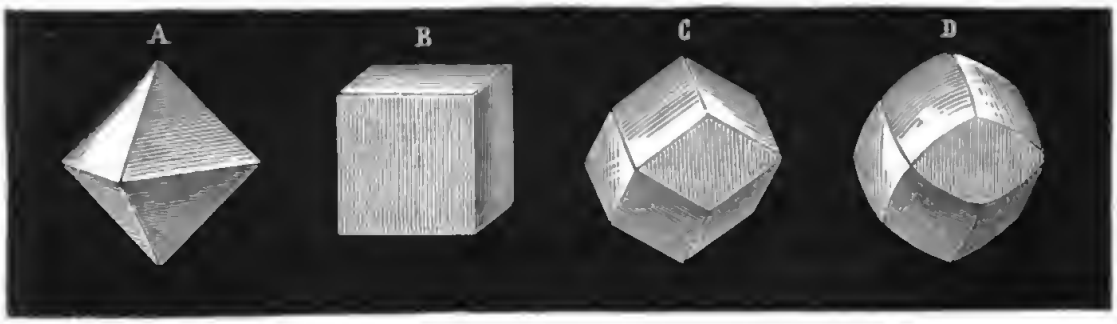


Fig. 71.

et parmi lesquelles il faut remarquer les solides à vingt-quatre et à quarante-huit faces. Le plus souvent les faces sont courbes. (*fig.* 74.)

La densité du diamant est comprise entre 3,50 et 3,55. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il réfracte et disperse fortement la lumière. S'appuyant sur ce fait, Newton soupçonna le premier sa nature combustible. Cette propriété fut constatée pour la première fois en 1694, à Florence. Les académiciens *del Cimento* ont brûlé un diamant en l'exposant au foyer d'un miroir concave. Lavoisier et H. Davy répétèrent cette expérience demeurée célèbre.

Exposé, dans le vide, à la température élevée qui se produit entre les deux cônes de charbon d'une pile, le diamant se boursoufle, noircit, et se convertit en une substance analogue au coke. (Jacquelain.)

Graphite ou plombagine. On nomme ainsi un carbone cristallin, dense, qu'on rencontre dans les terrains primitifs, sous forme de masses feuilletées brillantes, d'un gris d'acier. Le graphite se présente quelquefois en lamelles hexagonales. On peut le rayer avec l'ongle. Il laisse sur le papier une trace noire. Sa densité est égale à 2,2. Il conduit bien la chaleur et l'électricité. Il ne brûle qu'à une température très-élevée. Il renferme ordinairement 1 à 2 pour 100 de matières étrangères.

On l'a obtenu artificiellement. La fonte de fer possède la propriété de dissoudre du charbon à une très-haute température et de l'abandonner par le refroidissement sous forme de paillettes hexagonales qui sont du graphite.

La plombagine sert à la fabrication des crayons. On la nomme mine de plomb.

Il existe d'autres variétés de charbon naturel, mais elles sont loin d'offrir le degré de pureté du diamant ou même du graphite. Ce sont :

L'*anthracite*, variété de charbon dur et compacte renfermant 8 à 10 pour 100 de matières terreuses.

La *houille* ou *charbon de terre*, d'un noir brillant, fortement imprégnée de matières bitumineuses et de matières terreuses. Elle ne renferme que de 75 à 88 pour 100 de carbone. Lorsqu'on la calcine en vase clos, elle laisse dégager, d'une part, des gaz combustibles, et de l'autre des produits condensables

sous forme liquide et qui se partagent en deux couches. L'une est aqueuse et ammoniacale, l'autre est formée par du goudron. Le résidu de la calcination de la houille porte le nom de *coke*. Les parois intérieures des cylindres de fonte où l'on distille la houille se revêtent d'une couche compacte d'un charbon gris, dense, dur, sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. C'est le *charbon des cornues à gaz*. Il provient de la décomposition ignée de carbures d'hydrogène riches en carbone, carbures que la houille laisse dégager pendant la calcination.

Parmi les charbons artificiels nous citerons, indépendamment du coke et du charbon de bois que tout le monde connaît, le noir de fumée et le charbon animal.

Le *noir de fumée* provient de la combustion incomplète des corps organiques riches en carbone. Mettez le feu à de la résine ou à du suif, ces corps répandent en brûlant une fumée épaisse. Elle est formée par des particules de charbon qui ont échappé à la combustion. Dans les arts on se procure le noir de fumée en brûlant des résines dans une marmite de fonte C chauffée par un foyer F. On allume les vapeurs qu'émet la résine et on dirige la fumée dans une chambre A dont les parois sont revêtues de toiles. Le noir de fumée se dépose sur ces toiles. Pour l'en détacher, on fait descendre le cône B qui sert de racloir (*fig.* 75). Le noir de fumée n'est point du carbone pur. Il renferme des matières goudronneuses dont on le débarrasse en le calcinant dans un creuset couvert.

Le *charbon animal* est le produit de la calcination en vase clos des matières animales, telles que le sang, les débris de peau, la corne, les os. Le charbon d'os ou noir d'ivoire renferme les sels calcaires, phosphate et carbonate, qui forment la base du tissu osseux. Le charbon y est disséminé dans une masse poreuse. On peut en extraire le phosphate et le carbonate de chaux en traitant le noir d'os par l'acide chlorhydrique étendu d'eau qui dissout les sels calcaires. Le résidu, convenablement lavé à l'eau et séché, constitue le charbon animal.

Faculté d'absorption du charbon. — Les charbons amorphes et poreux, dont nous venons de décrire diverses variétés,

possèdent la propriété d'absorber et de retenir dans leurs pores des gaz, des liquides et des corps solides. C'est à cette faculté d'absorption que se rattachent les propriétés décolorantes et désinfectantes du charbon, propriétés dont on tire un si grand parti.

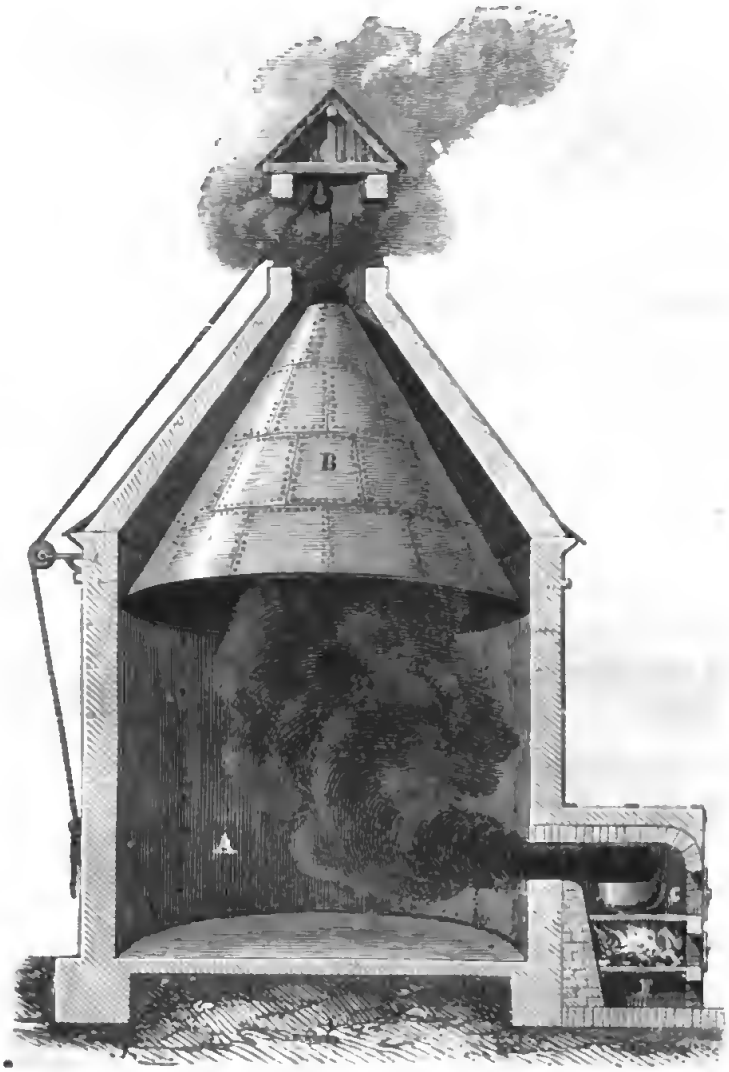


Fig. 75.

Expérience. Je plonge dans la cuve à mercure un charbon incandescent, et lorsqu'il est refroidi à l'abri du contact de l'air, je le fais monter dans une éprouvette remplie de gaz ammoniac ou de gaz chlorhydrique. Aussitôt le gaz est absorbé et le mercure s'élève dans l'éprouvette qu'il remplit entièrement.

Digitized by Google

Le tableau suivant, dressé par Th. de Saussure, indique les quantités de gaz qui sont absorbées par un même volume de charbon.

1 vol. de carbone	absorbe	90	vol. de gaz ammoniac.
—	—	85	vol. de gaz chlorhydrique.
—	—	65	vol. de gaz sulfureux.
—	—	55	vol. de gaz sulfhydrique.
—	—	40	vol. de protoxyde d'azote.
—	—	35	vol. de gaz carbonique.
—	—	9,42	vol. d'oxyde de carbone.
—	—	9,25	vol. d'oxygène.
—	—	7,50	vol. d'azote.
—	—	1,75	vol. d'hydrogène.

Le charbon de bois qu'on abandonne à l'air augmente de poids : il absorbe et condense l'humidité atmosphérique. Plongé au sein d'une eau chargée d'une petite quantité d'hydrogène sulfuré, il absorbe ce gaz et enlève à l'eau son odeur. Les *propriétés désinfectantes* du charbon se trouvent ainsi expliquées. On sait qu'on en tire parti pour enlever la mauvaise odeur des eaux corrompues, des viandes un peu avancées, et, en général, des matières organiques en putréfaction. Les *propriétés décolorantes* du charbon sont une autre manifestation de cette faculté générale d'absorption. C'est le noir animal qui en est doué au plus haut degré. Qu'on agite de la teinture de tournesol ou du vin rouge avec une quantité suffisante de charbon animal et qu'on jette le tout sur un filtre, les liqueurs passeront incolores.

Propriétés chimiques. — Le charbon se distingue par sa puissante affinité pour l'oxygène, affinité qui ne s'exerce pourtant qu'à des températures assez élevées. Il ne se combine avec l'oxygène qu'à une température rouge et tant qu'il s'y combine il reste incandescent : la chaleur dégagée par la combinaison entretient cette incandescence. Dans l'oxygène pur il brûle avec un vif éclat. Le produit de la combustion est le gaz carbonique.

Le charbon décompose, à l'aide de la chaleur, un très-grand nombre de composés oxygénés, en s'emparant de la totalité ou d'une portion de leur oxygène. Cette décomposition s'opère

à de basses températures lorsque le corps oxygéné retient faiblement l'oxygène : il se forme alors de l'acide carbonique. Dans le cas contraire, la réduction, c'est-à-dire la décomposition du corps oxygéné, exige l'intervention d'une température très-élevée : il se forme alors de l'oxyde de carbone.

Expérience. Je plonge rapidement un charbon incandescent dans une cuve à eau, au-dessous d'une cloche remplie de ce liquide

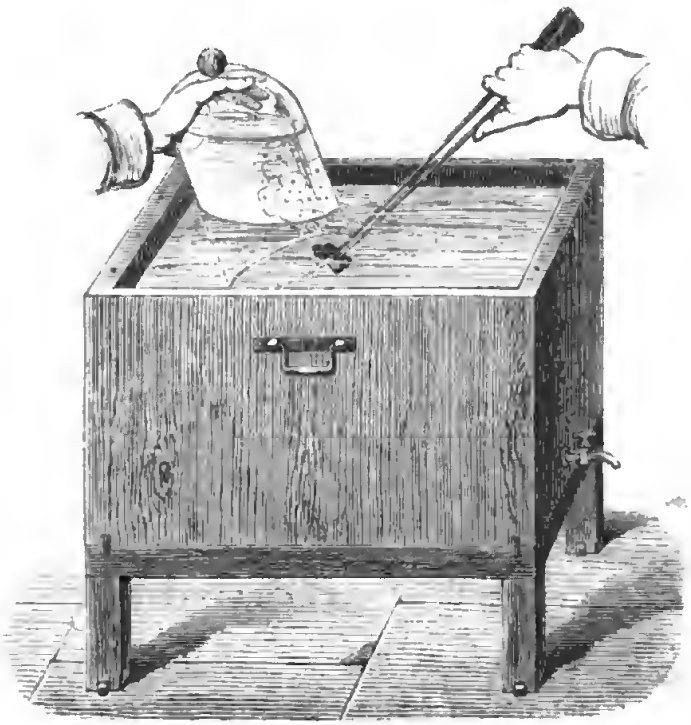


Fig. 76.

(*fig.* 76); des bulles de gaz y montent et s'y rassemblent. Elles sont formées par un mélange d'hydrogène, d'oxyde de carbone et d'une petite quantité de gaz carbonique. Ces gaz proviennent de la décomposition de l'eau par le charbon qui était porté au rouge au moment de son contact avec le liquide.

$$C + H^2O = H^2 + \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO}.$$

Le charbon se combine directement avec le soufre à une haute température, pour former du sulfure de carbone.

COMBINAISONS DU CHARBON AVEC L'OXYGÈNE

On en connaît deux, savoir :

Le gaz oxyde de carbone. . . . . CO
Le gaz carbonique. . . . . CO^2

Ce dernier corps, qu'on nomme ordinairement acide carbonique, est l'anhydride du véritable acide carbonique qui serait :

$$CO^2 + H^2O = H^2CO^3.$$

Cet acide carbonique hydraté ou normal n'est point connu : il est sans doute trop instable pour qu'on puisse l'isoler. Mais on peut en soupçonner l'existence, car on connaît un composé correspondant qui est l'acide sulfocarbonique H^2CS^3.

OXYDE DE CARBONE

CO

Densité rapportée à l'air.	0,967
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume . . .	14
Poids de la molécule CO (poids de 2 volumes)	28

Préparation. — 1° On calcine, dans une cornue de grès, un mélange intime d'oxyde de zinc et de charbon :

$$ZnO + C = CO + Zn.$$

2° On chauffe dans un ballon A (*fig.* 77) de l'acide oxalique (l'acide du sel d'oseille) avec un excès d'acide sulfurique. L'acide oxalique, perdant les éléments de l'eau, qu'il cède à l'acide sulfurique, se dédouble en gaz carbonique et en oxyde de carbone. On fait passer le mélange à travers un flacon laveur B renfermant une solution de potasse caustique. Celle-ci retient l'acide carbonique pour former du carbonate. L'oxyde de carbone se dégage seul et est recueilli sur la cuve à eau.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, inodore, permanent. Il est neutre et ne trouble point l'eau de chaux, propriété qui le distingue du gaz carbonique. Il éteint les corps en combustion. Il est non-seulement impropre à la respiration, mais très-délé-

tère. Il est combustible et brûle à l'air avec une flamme bleue, en formant du gaz carbonique.

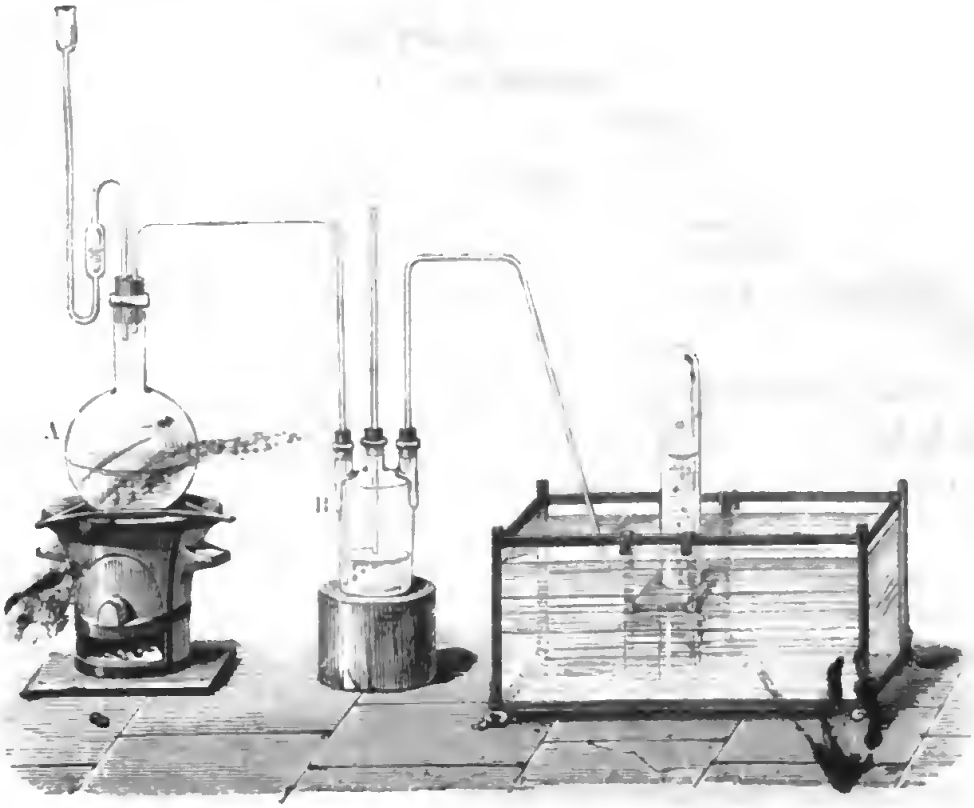


Fig. 77.

Expérience. J'introduis dans un eudiomètre 2 volumes d'oxyde de carbone et 1 volume d'oxygène ; puis je fais passer l'étincelle électrique. Une lueur bleue éclate dans le tube. Après cette combustion, les 3 volumes du mélange primitif se trouvent réduits à 2 volumes de gaz carbonique. Je puis m'en assurer en faisant passer dans l'eudiomètre de la potasse caustique qui absorbera le gaz carbonique.

L'oxyde de carbone se dissocie à une très-haute température. En opérant dans des conditions particulières, M. H. Sainte-Claire Deville est parvenu à le convertir en charbon et en acide carbonique :

$$2CO = C + CO^2.$$

L'oxyde de carbone est absorbé par une solution de chlorure

cuivreux dans l'acide chlorhydrique (Doyère et F. Le Blanc). On tire parti de cette propriété dans l'analyse eudiométrique pour séparer l'oxyde de carbone de certains autres gaz.

Chauffé longtemps à 100°, dans des tubes scellés, avec de la potasse caustique, il se fixe sur cet alcali et donne du formiate de potassium (Berthelot).

$$\underset{\text{Oxyde de carbone.}}{CO} + \underset{\text{Potasse.}}{HKO} = \underset{\text{Formiate potassique.}}{CHKO^2}$$

Ceci est une belle synthèse de l'acide formique, ainsi nommé parce qu'on l'a d'abord rencontré dans les fourmis.

Action du chlore sur l'oxyde de carbone.— Sous l'influence de la lumière, l'oxyde de carbone se combine directement avec le chlore pour former un gaz qu'on nomme *chloroxycarbonique* ou *chlorure de carbonyle*. 1 volume de gaz oxyde de carbone se combine avec 1 volume de chlore, pour former 1 volume de gaz chloroxycarbonique. La densité de ce dernier représente, en effet, la somme des densités des gaz oxyde de carbone et chlore.

	Rapportée à l'hydrogène.	Rapportée à l'air.
Densité du gaz oxyde de carbone. .	14.	0.967
Densité du gaz chlore.	35.5	2.44
Densité du gaz chloroxycarbonique. . .	49.5	3.407

Le chlorure de carbonyle est incolore, d'une odeur suffocante; il provoque le larmoiement. Il est instantanément décomposé par l'eau avec formation de gaz carbonique et d'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{COCl^2} + H^2O = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2}$$

Son mode de formation, sa composition, ses propriétés autorisent à le rapprocher du gaz carbonique.

2 volumes CO absorbent 2 vol. de chlore pour former $CO.Cl^2$ (2 vol.)
2 volumes CO absorbent 1 vol. d'oxygène pour former CO.O (2 vol.)

On voit que l'oxyde de carbone joue en quelque sorte le rôle de radical; il fixe directement soit l'oxygène, soit le chlore, pour

former soit un oxyde, soit un chlorure d'oxyde de carbone ou de carbonyle. On voit aussi que le chlorure de carbonyle représente de l'acide carbonique, dont 1 atome d'oxygène serait remplacé par 2 atomes de chlore.

ANHYDRIDE CARBONIQUE (ACIDE CARBONIQUE)
CO^2

Densité rapportée à l'air	1,529
Densité rapportée à l'hydrogène (poids de 1 volume	22
Poids de la molécule CO^2 (poids de 2 volumes)	44

Découvert par Black en 1648; composition reconnue par Lavoisier en 1776.

Ce corps est un des éléments de l'air atmosphérique. Il se produit dans un grand nombre de réactions qui se passent à la surface du globe, telles que la combustion du charbon et des matières organiques, la respiration, les phénomènes de fermentation et de putréfaction. Il se dégage du sein de la terre dans les contrées volcaniques.

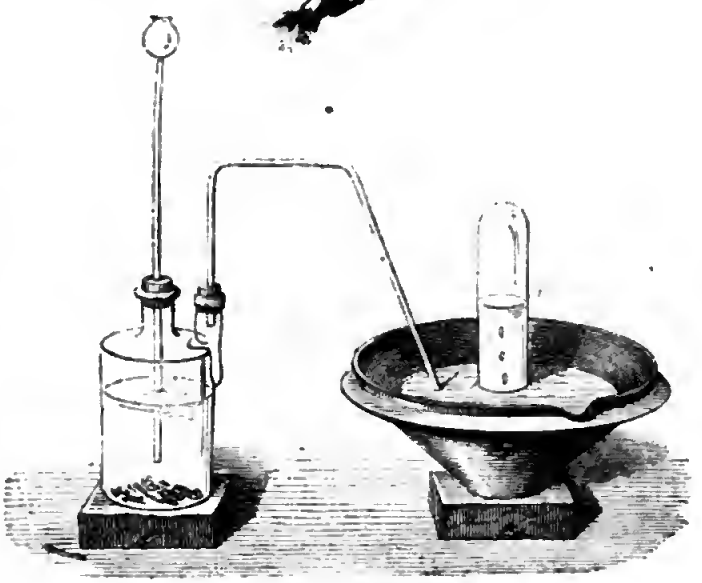


Fig. 78.

Préparation. — On introduit des fragments de marbre blanc dans un flacon à deux tubulures, muni d'un tube de sûreté et d'un tube de dégagement (*fig.* 78); on remplit le flacon à moitié d'eau, puis on introduit peu à peu de l'acide chlorhydrique par le tube de sûreté. Il se fait aussitôt une effervescence due au dégagement du gaz carbonique.

$$\underset{\text{Carbonate de chaux.}}{CaO,CO^2} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{2HCl} = \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + H^2O$$

Composition. — 1° Si l'on fait brûler du charbon dans l'oxygène, celui-ci se convertit en gaz carbonique sans changer de volume. 2 volumes de gaz carbonique renferment donc 2 volumes d'oxygène. On admet que ces 2 volumes d'oxygène sont combinés avec 1 volume de carbone en vapeur, et l'on exprime, en conséquence, la composition d'une molécule de gaz carbonique par la formule.

$$CO^2 = 2 \text{ vol.}$$

2° Pour déterminer la composition centésimale de l'acide carbonique, MM. Dumas et Stas en ont fait la synthèse, en brûlant un poids connu de diamant dans l'oxygène et en pesant avec soin tout l'acide carbonique produit. Retranchant du poids de l'acide carbonique le poids du diamant, ils ont trouvé, par différence, le poids de l'oxygène contenu dans l'anhydride carbonique. L'appareil qu'ils ont employé est représenté (*fig.* 79).

L'augmentation de poids des tubes G indique la proportion d'acide carbonique formé.

MM. Dumas et Stas ont trouvé ainsi que 100 parties de gaz carbonique renfermaient :

Carbone.	27,27
Oxygène.	77,73
	100,00

rapports centésimaux qu'on exprime plus simplement par les nombres :

Carbone	12
Oxygène.	32
	44

12 étant le poids de 1 atome de carbone, et 32 le poids de 2 atomes d'oxygène.

Propriétés physiques. — Le gaz carbonique est incolore; il est doué d'une odeur faible, légèrement piquante. Un litre de ce gaz pèse 1gr,966 à 0° et sous la pression de 760 millimètres.

Il n'est point permanent. M. Faraday l'a liquéfié en le refroidissant à 0° et en le comprimant sous la pression de 36 atmosphères. L'appareil qui sert aujourd'hui à liquéfier le gaz carbo-

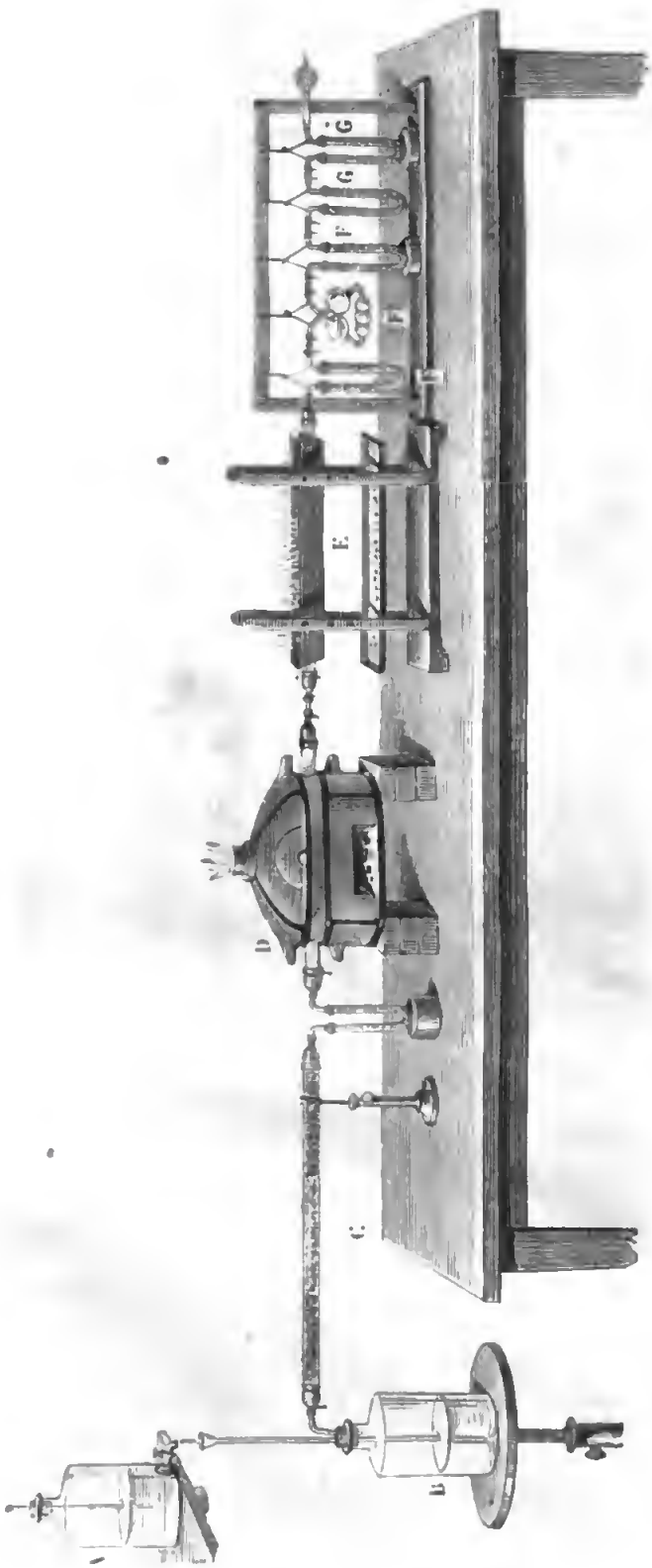


Fig. 79.

B. Flacon rempli d'oxygène : on en déplace ce gaz en y faisant couler l'eau du flacon A. — C. Tube rempli de ponce sulfurique propre à dessécher l'oxygène. — D. Fourneau à réverbère : on y chauffe au rouge un tube de porcelaine dans lequel on a placé du diamant ou du graphite pur. — E. Grille à analyse : on y chauffe au rouge un tube rempli d'oxyde de cuivre ; celui-ci sert à convertir en acide carbonique les traces d'oxyde de carbone qui ont pu se former par la combustion incomplète du diamant. — F. Tubes remplis de potasse caustique propre à absorber l'acide carbonique. — G. Tubes remplis de ponce sulfurique servant à retenir l'humidité qu'entraînerait l'excès de gaz oxygène en sortant de l'appareil.

nique est représenté figure 80. Il se compose de deux réservoirs A et B, mis en communication à l'aide d'un tube métallique T, muni d'un robinet. Ces réservoirs offrent une grande solidité. ils sont en fonte épaisse qu'embrassent des cercles de fer forgé. On les a aussi composés de diverses enveloppes, savoir : d'un

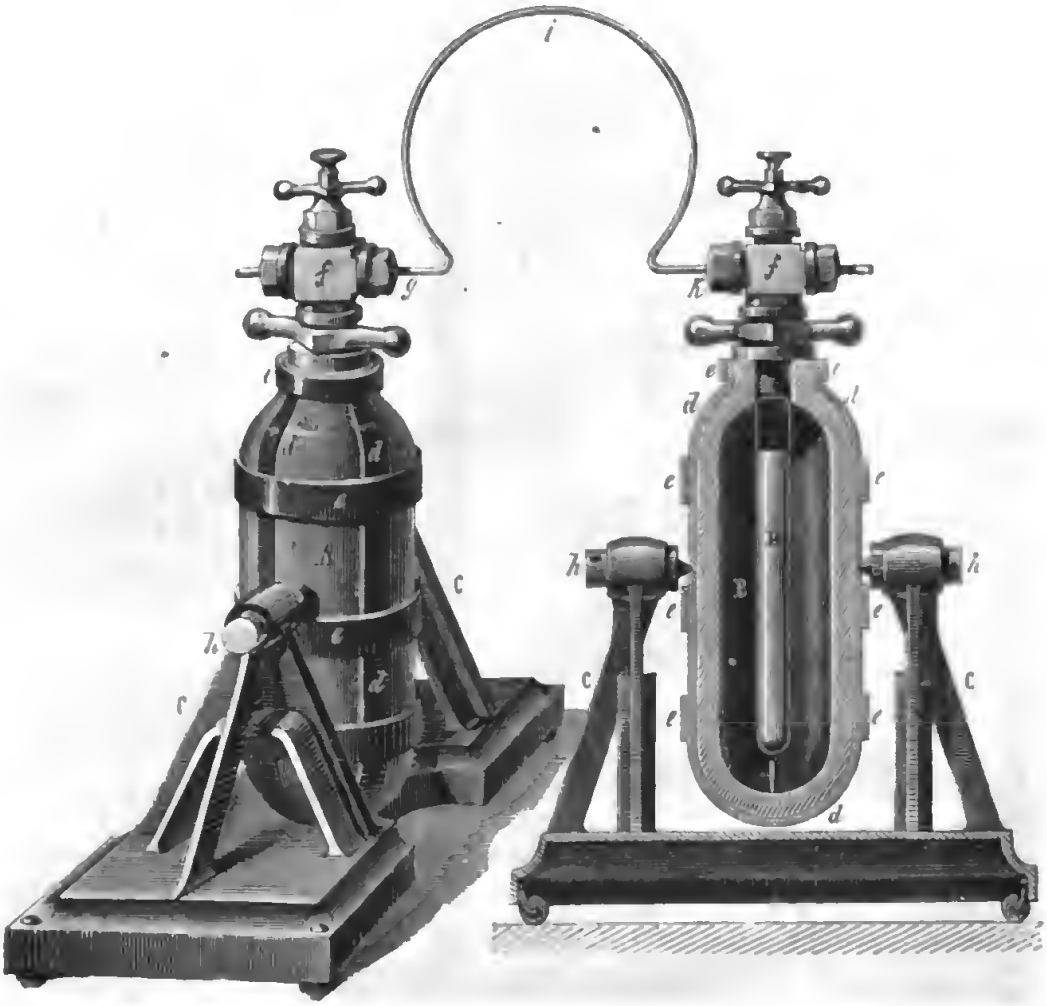


Fig. 80.

cylindre de plomb emboîté dans une enveloppe de cuivre rouge, maintenue elle-même par des cercles de fer forgé. Les deux réservoirs sont mobiles autour d'un axe horizontal ; l'un d'eux, B, est le générateur. On y introduit 1,800 grammes de bicarbonate de soude, puis un cylindre de cuivre D renfermant 1,000 grammes

d'acide sulfurique ordinaire. On ferme ensuite le cylindre à l'aide d'un fort bouchon métallique à vis, puis on imprime à l'appareil quelques mouvements de bascule, de manière à faire couler peu à peu l'acide sulfurique sur le bicarbonate. Il se dégage alors du gaz carbonique, qui se liquéfie sous l'effort de sa propre pression, en s'accumulant dans l'appareil. Par l'effet de cette action chimique, la température s'y élève à 30 ou 40°, et, si l'on établit à ce moment la communication entre les deux réservoirs, l'acide carbonique liquéfié distillera rapidement dans le récipient, dont la température est de 15° environ.

On répète plusieurs fois l'opération qui vient d'être décrite, de manière à accumuler dans le récipient 1 à 2 kilogrammes d'acide carbonique liquide; un tube plonge au fond de celui-ci. En ouvrant le robinet qui bouche l'extrémité supérieure de ce tube, on fait jaillir avec force un jet d'acide carbonique liquide; on le reçoit tangentiellement dans une boîte métallique AA' (*fig.* 81), à parois très-minces. Là, une portion du liquide se solidifie, grâce à l'abaissement énorme de température que produit le changement d'état d'une autre portion, qui reprend la forme gazeuse. On recueille dans le récipient une masse floconneuse d'un blanc éclatant, possédant l'apparence de la neige; c'est l'anhydride carbonique solide. Ce corps est mauvais conducteur de la chaleur. On peut l'exposer à l'air pendant quelques instants sans qu'il disparaisse. En reprenant la forme gazeuse, il produit un grand froid. Si on le délaye dans l'éther, ce mélange, moins poreux et meilleur conducteur de la chaleur, peut produire un abaissement de température qu'on évalue à — 90°. Versé sur du mercure, il peut en solidifier de grandes masses.

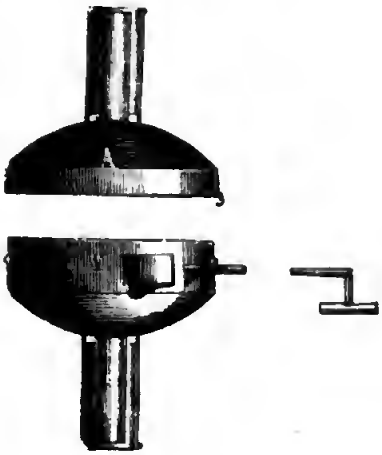


Fig. 81.

Récemment, MM. Drion et Loir sont parvenus à recueillir et à maintenir l'acide carbonique à l'état liquide. Il est incolore, mobile, d'une densité de 0,72 à + 27°, et de 0,98 à — 8°. Cette

différence considérable entre les densités est due à la dilatation considérable qu'éprouve l'anhydride liquide entre ces limites de température. En effet, 10 volumes d'anhydride carbonique liquide à 0° occupent, à 30°, 14 volumes. Le coefficient de dilatation de ce liquide est donc supérieur à celui des gaz.

Le gaz carbonique est incombustible et éteint les corps en combustion.

Expérience. Voici une bougie qui brûle au fond d'un bocal; j'y verse du gaz carbonique en inclinant au-dessus du vase une éprouvette remplie de ce gaz. Il tombe sur la bougie, comme ferait un liquide, et l'éteint (*fig.* 82).

Fig. 82.

De l'eau de chaux que l'on verse dans un vase rempli de gaz carbonique se trouble par suite de la formation d'un carbonate insoluble.

Ces essais permettent de distinguer le gaz carbonique du gaz oxyde de carbone.

Voici d'autres faits qui n'offrent pas moins d'importance. Le gaz carbonique se dissout dans son propre volume d'eau à 15° et sous la pression normale. Si la pression augmente, la solubilité augmente dans les mêmes proportions. Ainsi, sous la pression de 10 atmosphères, 1 litre d'eau dissoudra 10 litres de gaz carbonique pris à la pression normale; mais il est à remarquer que, sous la pression de 10 atmosphères, ces 10 litres se réduiront à 1 litre. Ainsi 1 litre d'eau, qui dissout 1 litre de gaz carbonique à la pression normale, dissout aussi 1 litre d'acide carbonique comprimé à 10 atmosphères, et l'on peut dire que l'eau dissout toujours son propre volume de gaz carbonique, quelle que soit la pression à laquelle il est soumis. Rappelons que l'eau saturée d'acide carbonique à forte pression

laisse dégager une partie du gaz lorsque la pression vient à diminuer.

Cette solution de gaz carbonique exerce sur certaines substances une action dissolvante plus énergique que ne fait l'eau pure. Elle dissout le carbonate de chaux en formant du bicarbonate soluble; elle est même capable de dissoudre le phosphate de chaux, en le transformant en phosphate acide qui est soluble.

Le gaz carbonique est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau.

S'il est indécomposable par la chaleur seule, nous pouvons le décomposer, le réduire, en le mettant en contact à une haute température avec des corps très-avides d'oxygène, tels que l'hydrogène ou le charbon. Avec ce dernier corps, la réduction s'accomplit facilement au rouge et donne lieu à la formation d'oxyde de carbone, dont le volume est double de celui du gaz carbonique employé.

$$\underset{\substack{\text{Gaz carbonique}\\ \text{(2 volumes).}}}{CO^2} + C = \underset{\substack{\text{Gaz oxyde de carbone}\\ \text{(4 volumes).}}}{2CO}$$

SULFURE DE CARBONE
CS^2

On prépare ce corps en faisant passer du soufre en vapeur sur du charbon incandescent. Dans les arts l'opération s'exécute dans des vases cylindriques en fonte chauffés au rouge et où l'on introduit du soufre.

Le sulfure de carbone est un liquide incolore très-mobile, très-réfringent. Il est doué d'une odeur forte et fétide. Sa densité à 15° est égale à 1,271. Il bout à 46°. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue, en donnant du gaz sulfureux et du gaz carbonique

$$CS^2 + 3O^2 = 2SO^2 + CO^2.$$

Mêlée à l'oxygène sa vapeur produit une forte détonation, à l'approche d'un corps enflammé.

On voit que le sulfure de carbone répond, dans sa composition à l'anhydride carbonique.

CO^2, anhydride carbonique.
CS^2, sulfide carbonique.

Il se rapproche aussi de ce dernier corps par ses fonctions chimiques. Si l'anhydride carbonique peut se fixer sur les oxydes métalliques pour former des carbonates, le sulfure de carbone peut s'unir aux sulfures métalliques pour former des sulfocarbonates.

$$\underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Oxyde de sodium.}}{Na^2O} = \underset{\text{Carbonate sodique.}}{Na^2CO^3} \text{ correspondant à } \underset{\text{Acide carbonique (hypothétique).}}{H^2CO^3}$$

$$\underset{\text{Anhydride sulfocarbonique (sulfure de carbone).}}{CS^2} + \underset{\text{Sulfure de sodium.}}{Na^2S} = \underset{\text{Sulfocarbonate sodique.}}{Na^2CS^3} \text{ correspondant à } \underset{\text{Acide sulfocarbonique.}}{H^2CS^3}$$

Le carbonate et le sulfocarbonate sodiques possèdent la même constitution. Sous l'influence des acides énergiques ils devraient donner des produits analogues, l'un l'acide carbonique H^2CO^3, l'autre l'acide sulfocarbonique H^2CS^3. Ce dernier se forme, en effet, dans ces circonstances, mais l'acide carbonique, hydraté ou normal, qui ne possède aucune stabilité, se dédouble en anhydride carbonique et en eau.

$$\underset{\text{Acide carbonique.}}{H^2CO^3} = \underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + H^2O$$

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE

Ces combinaisons sont nombreuses et importantes. Le charbon s'unit en effet à l'hydrogène en diverses proportions, et dans ces combinaisons les atomes de charbon et d'hydrogène peuvent s'accumuler en nombre considérable. On nomme ces composés hydrogènes carbonés ou carbures d'hydrogène. Le plus simple, le gaz hydrogène protocarboné ou gaz des marais, ne renferme qu'un seul atome de carbone uni à 4 atomes d'hydrogène. Sa molécule est donc représentée par la formule CH^4. Dans le gaz

oléfiant ou éthylène, 2 atomes de carbone viennent s'unir à 4 atomes d'hydrogène. Dans ce liquide volatil qu'on nomme benzine et qu'on retire aujourd'hui en si grande quantité du goudron de houille, 6 atomes de carbone sont unis à 6 atomes d'hydrogène. Enfin, l'essence de térébenthine, que tout le monde connaît, renferme dans sa molécule 10 atomes de carbone et 16 atomes d'hydrogène.

Ainsi nous avons :

CH^4 gaz des marais
C^2H^4 gaz oléfiant ou éthylène
C^6H^6 benzine
$C^{10}H^{16}$ essence de térébenthine, etc., etc.

Ces exemples que l'on pourrait multiplier considérablement prouvent donc : 1° que les atomes de carbone s'unissent en diverses proportions aux atomes d'hydrogène pour constituer les molécules des carbures d'hydrogène; 2° qu'ils s'y accumulent en nombre plus ou moins considérable, pour former des molécules de plus en plus complexes, c'est-à-dire renfermant un nombre croissant d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Tous ces corps doivent être rangés au nombre des composés organiques. De fait, ces derniers ne sont autres que les combinaisons du charbon et l'on ne devrait pas en séparer l'oxyde de carbone et l'acide carbonique, qu'on peut considérer à bon droit comme les composés organiques les plus simples. Si donc on voulait s'astreindre à une méthode rigoureuse, on serait amené à faire suivre la description des composés oxygénés du carbone de celle de toutes les autres combinaisons de ce corps c'est-à-dire de tous les composés organiques. Mais pour l'étude il est avantageux de traiter séparément de ces derniers corps. Nous nous conformons à cet usage, nous bornant, pour le moment, à appeler l'attention sur une propriété générale des composés de carbone et d'hydrogène que nous venons de mentionner.

Quelques expériences très-simples vont la mettre en lumière.

J'approche une bougie allumée d'une éprouvette qui est rem-

plie de ce gaz qui se dégage de la vase des marais et qu'on nomme, pour cette raison, gaz des marais. Il prend feu et brûle avec une flamme assez éclairante.

Si je fais la même expérience avec le gaz éthylène qui renferme, pour la même proportion d'hydrogène, deux fois plus de de charbon, je vois éclater une flamme brillante.

Enfin, tout le monde sait que la benzine et l'essence de térébenthine prennent feu à l'approche d'un corps en combustion et brûlent avec une flamme éclairante; mais on peut constater, en même temps, que cette flamme répand quelques fumées noires : elle est fuligineuse, comme on dit.

Les hydrogènes carbonés sont donc inflammables; et comment ne le seraient-ils pas puisqu'ils renferment deux éléments combustibles, le charbon et l'hydrogène. Les produits de la combustion sont l'eau et le gaz carbonique, et nous pouvons constater la formation de ce dernier gaz en agitant le contenu des éprouvettes où s'est opérée la combustion, avec de l'eau de chaux. Celle-ci est troublée.

Cette combustion est plus ou moins complète. Lorsque le gaz ou la vapeur qui brûle renferme beaucoup d'éléments combustibles, l'oxygène de l'air n'arrive pas en quantité suffisante pour les brûler, c'est-à-dire les oxyder entièrement. Dans ces conditions c'est l'hydrogène qui est brûlé de préférence et le charbon échappe, en partie, à la combustion.

Une flamme est donc un gaz ou une vapeur en combustion. Cette combustion est une oxydation et c'est l'oxygène de l'air qui en est l'agent. Pour qu'elle s'effectue il est généralement nécessaire que le gaz combustible soit porté à une température élevée. Mais une fois commencée, elle continue d'elle-même, par la raison que la chaleur dégagée par l'oxydation est suffisante pour faire durer le phénomène. Mais refroidissez brusquement une flamme, vous mettrez fin à la combustion. C'est ce qu'on fait journellement en soufflant une chandelle.

Je puis refroidir une flamme en l'écrasant avec une toile métallique. Les gaz incandescents ne peuvent traverser les mailles du tissu sans se refroidir au contact du métal bon conducteur.

Digitized by Google

Dès lors la combustion cesse au-dessus de la toile métallique (*fig.* 83).

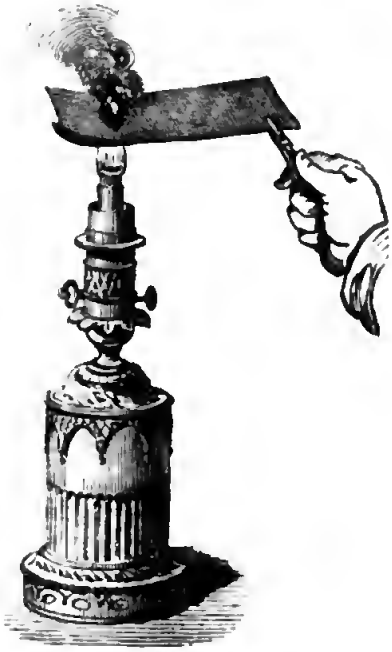


Fig. 83.

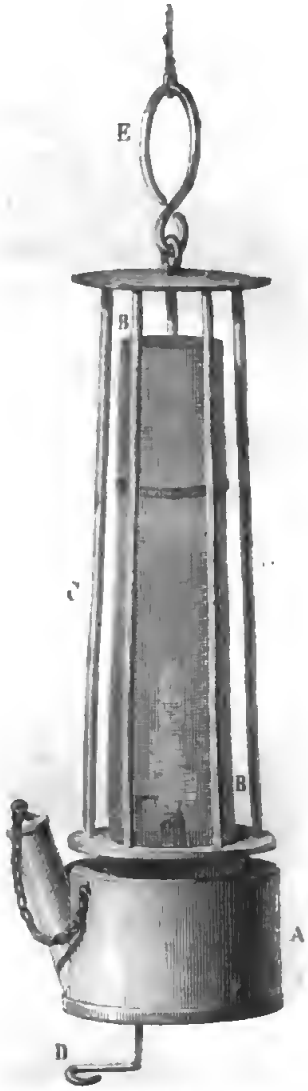


Fig. 84.

Expérience. Un jet de gaz de l'éclairage s'échappe par un bec. Je le coupe en deux par une toile métallique. Je mets le feu à la partie du gaz qui a traversé la toile. Le voilà qui brûle au-dessus de celle-ci et la combustion ne se propage pas à la partie inférieure, au travers de la toile métallique : celle-ci sépare, comme un écran, le jet de gaz en deux parties, l'une inférieure froide et invisible, l'autre supérieure et enflammée.

H. Davy a fait l'application la plus heureuse de ces faits à la construction de la lampe des mineurs ou lampe de sûreté. C'est une lampe ordinaire entourée d'un cylindre en toile métallique (*fig.* 84).

Elle projette moins de clarté qu'une lampe non protégée par une enveloppe, mais elle prévient les explosions de feu grisou. En effet, lorsqu'un mélange détonant se forme dans une galerie,

le gaz pénètre bien dans l'intérieur de la lampe, s'y enflamme, mais la flamme ne peut franchir l'enveloppe qui la refroidit.

L'oxydation des éléments combustibles étant la source de la chaleur, il est clair que les différentes parties d'une flamme ne sauraient être uniformément chaudes, car l'oxygène de l'air ambiant ne peut pas les atteindre également. Les parties périphériques d'une flamme sont les plus chaudes; elles sont enveloppées par l'air, elles sont le siége de la combustion. De là, la chaleur rayonne, non-seulement au dehors mais aussi à l'intérieur de la flamme, et produit des phénomènes dignes d'intérêt.

A cet égard, il est intéressant d'analyser la flamme, c'est-à-dire de la considérer dans les diverses parties qui la composent. Prenons pour exemple la flamme d'une bougie. Nous constatons facilement qu'elle présente trois couches distinctes, savoir (*fig.* 85) :

Fig. 85.

1° Une partie centrale, sombre, *a*, qui entoure la mèche C'est ce qu'on nomme le cône obscur de la flamme; la température y est peu élevée.

2° Une partie lumineuse *b b'* qui enveloppe la partie sombre. C'est le siége de la lumière.

3° Une enveloppe extérieure, mince, *cc'*, peu colorée, jaune vers le sommet en *c*, bleuâtre vers la base en *dd*. C'est le siége de la chaleur.

Il est facile de se rendre compte de ces divers phénomènes. La bougie fond par la chaleur de la flamme, et le liquide attiré dans la mèche par la capillarité, arrive au sommet incandescent. Là il se décompose en formant des gaz et des vapeurs riches en carbone et en hydrogène, et qui s'élèvent autour de la mèche, formant un cône irrégulier. Les produits gazeux qui le constituent n'offrent point la même composition partout. Ils ont été séparés et analysés par M. H. Sainte-Claire Deville à l'aide de procédés fort ingénieux.

Le cône obscur est formé par les produits gazeux qui tiennent

du charbon très-divisé en suspension et qui ne sont point arrivés à l'incandescence.

Ils s'échauffent en arrivant dans les parties plus centrales de la flamme. Là le charbon, formé par la décomposition des gaz riches en carbone, est porté à une vive incandescence, mais il ne brûle complétement que lorsqu'il arrive dans l'enveloppe extérieure, où l'oxygène est en excès. Une expérience très-simple nous montrera que la partie la plus lumineuse de la flamme tient en suspension du carbone très-divisé et incandescent. Écrasons-la avec une soucoupe de porcelaine : le charbon s'attachera à cette dernière sous forme de suie.

C'est précisément ce carbone solide et incandescent qui donne de l'éclat à la flamme. La flamme de l'hydrogène, qui ne renferme que des produits gazeux, est pâle. Dans l'expérience de la lumière de Drummond, elle répand une vive clarté, parce qu'un corps solide, la chaux, s'y trouve porté à une vive incandescence. Lorsque le charbon ainsi suspendu dans une flamme est en excès, par rapport à l'oxygène, il est incomplétement brûlé et est entraîné dans l'air. On dit alors que la flamme fume.

A la base du cône on rencontre de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène protocarboné, premiers produits de la décomposition de la bougie sous l'influence d'une température peu élevée. Ils brûlent au contact de l'air, en *dd*, avec une flamme bleuâtre.

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES MÉTALLOÏDES. THÉORIE DE L'ATOMICITÉ

Après avoir terminé l'étude des corps qu'on désigne sous le nom de métalloïdes, déduisons des faits acquis quelques conséquences générales. Ce temps d'arrêt nous permettra à la fois de dominer le champ que nous venons de parcourir et de poser des jalons pour la route qu'il nous reste à suivre.

Les corps simples que nous avons étudiés ne sont point semblables quant à leur aptitude à entrer en combinaison et quant à la forme générale de leurs composés. A cet égard, nous avons

constaté entre eux des analogies et des différences qui sont devenues la base d'une classification rationnelle. A l'exemple de M. Dumas, nous les avons distribués en familles ou groupes, réunissant dans le même groupe ceux qui se rapprochent par leurs fonctions chimiques. Ces groupes sont les suivants :

HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	BORE
—	SOUFRE	PHOSPHORE	SILICIUM
FLUOR	SÉLÉNIUM	ARSENIC	CARBONE
CHLORE	TELLURE	ANTIMOINE	
BROME			
IODE			

Pour nous rendre compte des fonctions chimiques de tous ces corps, c'est-à-dire du rôle qu'ils jouent dans les combinaisons, considérons, en premier lieu, leurs composés hydrogénés. Nous avons les séries suivantes :

HH Hydrogène.	H^2O Eau.	H^3Az Ammoniaque.	H^4Si Hydrogène silicié.
HCl Acide chlorhydrique.	H^2S Hydrogène sulfuré.	H^3Ph Hydrogène phosphoré.	H^4C Hydrogène proto-carboné.
HBr Acide bromhydrique.	H^2Se Hydrogène sélénié.	H^3As Hydrogène arsénié.	»
HI Acide iodhydrique.	H^2Te Hydrogène tellurié.	H^3Sb Hydrogène antimonié.	»
HFl Acide fluorhydrique.			

On voit que les groupes précédemment établis sont caractérisés par la composition des combinaisons hydrogénées. Tandis que les corps du premier groupe s'unissent à l'hydrogène atome par atome, ceux du second groupe prennent deux atomes d'hydrogène, ceux du troisième en prennent trois, ceux du quatrième en prennent quatre pour former des combinaisons hydrogénées. Nous en tirons cette conséquence, que les atomes de ces métalloïdes sont loin d'être équivalents en ce qui concerne leur puissance de combinaison pour l'hydrogène.

Les atomes du chlore, du brome, de l'iode, équivalent entre eux, car chacun d'eux s'unit à 1 atome d'hydrogène.

Les atomes d'oxygène, de soufre, etc., équivalent entre eux, car chacun d'eux se combine avec 2 atomes d'hydrogène.

Les atomes d'azote, de phosphore, d'arsenic, d'antimoine, équivalent entre eux, car chacun d'eux s'unit à 3 atomes d'hydrogène.

Enfin les atomes du silicium et du carbone équivalent entre eux, car chacun d'eux peut s'unir à 4 atomes d'hydrogène.

Mais il est évident, d'un autre côté, que les atomes du chlore, de l'oxygène, de l'azote, du carbone, ne sont pas équivalents entre eux, puisqu'ils s'unissent à un nombre différent d'atomes d'hydrogène. A cet égard, on peut dire que

1 atome de chlore	équivaut à	1	atome	d'hydrogène.
1 atome d'oxygène	—	2	atomes	—
1 atome d'azote	—	3	atomes	—
1 atome de carbone	—	4	atomes	—

Les atomes de ces corps ne s'équivalent point, car la force de combinaison qui réside en eux et qui fait qu'ils attirent les atomes d'hydrogène est évidemment inégale. Abstraction faite de son intensité, cette force s'exerce à des degrés divers, puisqu'elle parvient à annexer à 1 atome de chlore, d'oxygène, d'azote, de carbone, 1, 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène.

Ce nombre d'atomes d'hydrogène mesure le degré de cette force qui réside dans les atomes, de cette puissance de combinaison qu'ils exercent les uns à l'égard des autres. Nous dirons donc, résumant ce qui précède, que

Les atomes du chlore et de ses congénères sont	*monoatomiques.*
Les atomes de l'oxygène. . . . id.	*diatomiques.*
Les atomes de l'azote. . . . . id.	*triatomiques.*
Les atomes du carbone. . . . . id.	*tétratomiques.*

Et nous nommons *atomicité* la force ou puissance de combinaison qui réside dans les atomes, et qui s'exerce d'une manière si différente suivant la nature de ces atomes. En effet, elle se manifeste à des degrés divers, elle est simple ou multiple, et si nous la considérons dans son premier degré, nous dirons que dans chaque atome de chlore, et dans chaque atome d'hydrogène, il réside une force qui attire le premier vers le second et

qui se neutralise par le fait du rapprochement des deux atomes. Cette force n'est autre que l'affinité dans sa manifestation la plus simple : elle représente en quelque sorte une unité d'affinité, et dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène deux de ces forces se neutralisent, deux unités d'affinité sont échangées.

Plus complexe est la force qui réside dans un atome d'oxygène. Elle est capable d'attirer deux atomes d'hydrogène. Elle représente le second degré de l'affinité, et nous pouvons dire que dans chaque atome d'oxygène résident deux unités d'affinité, qui sont satisfaites lorsque cet atome attire deux atomes d'hydrogène. Par le fait de cette combinaison il y a donc échange de 4 affinités.

Poursuivant ce raisonnement, nous dirons qu'une triple puissance de combinaison est à l'œuvre dans un atome d'azote lorsque cet atome attire 3 atomes d'hydrogène, et que dans cette combinaison 6 unités d'affinité sont échangées.

Enfin que le carbone tétratomique est pourvu de 4 unités d'affinité qui sont satisfaites par les 4 affinités qui résident dans 4 atomes d'hydrogène.

Si nous représentons par un trait d'union cette neutralisation réciproque ou cet échange de deux affinités, nous aurons les formules suivantes :

H-Cl	H-O-H	H | Az / \ H H	H | H-C-H | H
Acide chlorhydrique.	Eau.	Ammoniaque.	Hydrogène protocarboné.

On voit que dans les formules de l'eau, de l'ammoniaque, de l'hydrogène protocarboné, les éléments polyatomiques, oxygène, azote, carbone, constituent en quelque sorte le noyau autour duquel les autres atomes se groupent avec symétrie.

Un grand nombre d'autres corps possèdent la même constitution que les précédents. Il est évident, en effet, dans ceux-ci, *que nous pouvons substituer à un élément donné un autre élément de même atomicité,* sans troubler l'équilibre des affinités.

De fait si nous supposons le chlore, l'oxygène, l'azote, le carbone, remplacés par des éléments d'atomicité égale, nous aurons

les séries des composés hydrogénés que nous avons considérées page 218. Tous les corps qui en font partie appartiennent *au même type*. Ils renferment, dans le même nombre d'éléments, un nombre égal d'affinités.

Conformément au principe de substitution énoncé plus haut, il est évident que dans les composés hydrogénés dont il s'agit, nous pouvons supposer l'hydrogène remplacé par un autre élément monoatomique, sans que les composés ainsi formés cessent d'appartenir aux types primitifs.

A ce point de vue, un grand nombre de corps possèdent la même constitution, la même structure moléculaire que l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniaque, l'hydrogène protocarboné. Tels sont ceux dont les noms sont inscrits au tableau suivant, dans la même colonne verticale.

TYPE HCl	TYPE H^2O	TYPE H^3Az	TYPE H^4C
Cl-Cl Chlore libre.	H-O-H Eau.	H | Az H′ `H Amidure de potassium.	Cl | Cl-C-Cl | Cl Tétrachlorure de carbone.
K-Cl Chlorure de potassium.	Cl-O-Cl Anhydride hypochloreux.	Cl | Ph Cl′ `Cl Trichlorure de phosphore.	Cl | Cl-Si-Cl | Cl Chlorure de silicium.
K-I Iodure de potassium.	H-O-K Hydrate de potassium.	Cl | Sb Cl′ `Cl Trichlorure d'antimoine.	H | H-Si-H | H Hydrogène silicé.
Ag-I Iodure d'argent.	Ag-O-Ag Oxyde d'argent.		

Tous ces corps appartiennent aux types HCl, H^2O, H^3Az, H^4C, dont les trois premiers ont été établis par Gerhardt et qui ont leur raison d'être dans l'atomicité des corps simples, c'est-à-dire dans leur puissance de combinaison mesurée, dans les cas présents, par le nombre des atomes d'hydrogène qui y sont combinés.

Un atome d'oxygène vaut deux atomes d'hydrogène ou 2 atomes de chlore. Aussi pouvons-nous remplacer, dans les combinaisons précédentes, 2 atomes de chlore par un atome d'oxy-

gène sans que l'équilibre des affinités soit troublé. Ainsi aux chlorures $\overset{IV}{Si}Cl^4$, $\overset{IV}{C}Cl^4$ correspondent les oxydes $\overset{IV}{Si}O^2$, $\overset{IV}{C}O^2$ qui appartiennent au même type. Les 4 affinités qui résident dans un atome de silicium ou dans un atome de carbone sont saturées par les 4 affinités qui résident dans 2 atomes d'oxygène.

Les trichlorures de phosphore $PhCl^3$ et d'antimoine $SbCl^3$ inscrits au tableau précédent donnent lieu à une remarque importante : ils ne sont point saturés de chlore et donnent, en absorbant deux atomes de ce corps, les pentachlorures

$$PhCl^5 \text{ et } SbCl^5$$

Ainsi, tandis que le phosphore épuise sa puissance de combinaison pour l'hydrogène en fixant 3 atomes de cet élément dans PhH^3, il n'épuise son pouvoir de combinaison pour le chlore que lorsqu'il en a fixé 5 atomes : s'il joue, dans l'hydrogène phosphoré ou dans le trichlorure de phosphore, le rôle d'un élément triatomique, il est pentatomique dans le pentachlorure.

Il résulte de ces faits qu'il est souvent difficile de mesurer d'une manière absolue la puissance de combinaison qui réside dans un atome ; car cette puissance varie suivant la nature des éléments sur lesquels elle s'exerce. L'affinité est une force élective. Un élément donné n'attire pas tous les autres avec une égale facilité ; il semble en choisir quelques-uns de préférence, en négliger d'autres. Avec celui-ci, il forme une seule combinaison ; avec cet autre, il en donne plusieurs.

L'azote forme avec l'hydrogène une seule combinaison, l'ammoniaque AzH^3, qui ne peut plus fixer de nouveaux atomes d'hydrogène. Saturé d'hydrogène dans l'ammoniaque, il ne manifeste, vis-à-vis de cet élément, que trois affinités. Mais présentez à l'ammoniaque un corps autre que l'hydrogène, l'acide chlorhydrique, par exemple, elle s'y combinera pour former du chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium. Si sa force de combinaison est épuisée pour l'hydrogène HH, elle ne l'est point pour l'hydrogène uni au chlore HCl. Ainsi un atome d'azote possède d'autres affinités que celles qu'il manifeste pour l'hydrogène dans l'ammoniaque. Si l'azote est triatomique dans

l'ammoniaque, parce qu'il y est uni à 3 atomes monoatomiques, il se comporte comme un élément pentatomique dans le chlorure d'ammonium.

Nous pouvons exprimer le rôle que jouent les éléments polyatomiques dans les combinaisons par des accents qui marquent le degré de l'atomicité. On comprend le sens des formules suivantes :

$\overset{''}{O}H^2$	$\overset{'''}{Az}H^3$	$\overset{v}{Az}H^4Cl$	$\overset{'''}{Ph}Cl^3$	$\overset{v}{Ph}Cl^5$	$\overset{iv}{C}\overset{''}{O}^2$
Eau.	Ammoniaque.	Chlorhydrate d'ammoniaque.	Trichlorure de phosphore.	Pentachlorure de phosphore.	Acide carbonique.

Dans ces combinaisons, nous l'avons fait remarquer plus haut, les éléments polyatomiques forment en quelque sorte le noyau autour duquel d'autres éléments viennent se grouper. C'est là une notion importante, puisqu'elle nous conduit à déterminer la *constitution* des molécules, c'est-à-dire le groupement des atomes dans ces dernières. Seules, les considérations que nous venons de présenter sur le rôle des éléments dans les combinaisons permettent d'aborder cette grande question ; seules, elles conduisent à établir les rapports qui existent entre les atomes dans les combinaisons, à déterminer leurs positions relatives, à dévoiler, en un mot, la *structure moléculaire*.

Les développements suivants montreront qu'il en est ainsi.

Reprenons quelques-unes des combinaisons citées plus haut et que nous avons prises pour types.

Dans l'eau, l'oxygène diatomique fixe 2 atomes d'hydrogène. Un atome d'oxygène peut fixer deux éléments monoatomiques quelconques, formant ainsi des combinaisons appartenant au même type que l'eau ; mais il ne saurait annexer en même temps un élément monoatomique et un élément diatomique. En d'autres termes, nous pouvons supposer un atome d'hydrogène de l'eau remplacé par un atome de chlore, de brome, d'iode, de potassium, mais non par un atome d'oxygène, et, si un second atome de ce dernier élément venait à se souder à l'oxygène de l'eau, on voit qu'il resterait une affinité libre qui pourrait être satisfaite par de l'hydrogène.

Digitized by Google

Il en résulterait du peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée.

$$H\text{-}\overset{''}{O}\text{-}H; \qquad H\text{-}\overset{''}{O}\text{-}\overset{''}{O}\text{-}H$$

Eau — Peroxyde d'hydrogène.

Nous en tirons cette conséquence que, dans le peroxyde d'hydrogène, les deux atomes d'oxygène sont en rapport l'un avec l'autre; en se soudant, ils perdent chacun une atomicité, les deux autres étant satisfaites par de l'hydrogène.

Les mêmes considérations sont applicables aux composés oxygénés du chlore.

L'anhydride hypochloreux étant

$$Cl\text{-}\overset{''}{O}\text{-}Cl$$

on peut intercaler entre les deux atomes de chlore deux atomes d'oxygène ou un plus grand nombre qui, se soudant l'un à l'autre, forment ainsi une chaîne dont les extrémités libres sont occupées par les atomes de chlore

$$Cl\text{-}\overset{''}{O}\text{-}Cl \qquad Cl\text{-}\overset{''}{O}\text{-}\overset{''}{O}\text{-}\overset{''}{O}\text{-}Cl$$

Anhydride hypochloreux. — Anhydride chloreux.

On a de même, pour les acides du chlore :

$$H\text{-}\overset{''}{O}\text{-}Cl \qquad H\text{-}\overset{''}{O}\text{-}\overset{''}{O}\text{-}\overset{''}{O}\text{-}Cl$$

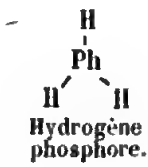
Acide hypochloreux — Acide chlorique.

On voit que, dans ces composés, tous les atomes d'oxygène sont en rapport les uns avec les autres. Ces atomes forment en quelque sorte un chapelet ou une chaîne dont les deux bouts sont occupés par des atomes monoatomiques. Ces derniers ne peuvent plus fixer d'autres éléments. La chaîne présente donc deux extrémités : elle est ouverte.

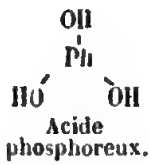
Sans vouloir étendre ces considérations, choisissons un dernier exemple.

Dans l'hydrogène phosphoré un atome de phosphore est uni à 3 atomes d'hydrogène : il ne manifeste que 3 affinités. Ces 3 affinités ne sauraient neutraliser celles qui résident dans 3 atomes d'oxygène diatomique, puisque ceux-ci sont en possession de 6 affinités. Si donc 3 atomes d'oxygène diatomique

étaient unis à un seul atome de phosphore triatomique, il est clair que 3 affinités demeureraient libres dans les 3 atomes d'oxygène. Dans l'acide phosphoreux PhO^3H^3, ces trois affinités sont satisfaites par 3 atomes d'hydrogène. Nous pouvons supposer que dans la molécule de ce composé le phosphore forme le noyau autour duquel viennent se grouper les 3 atomes d'oxygène, chacun de ceux-ci étant rivé, de son côté, à un atome d'hydrogène. Ce groupement atomique est indiqué dans les formules suivantes :



Hydrogène phosphore.



Acide phosphoreux.

Cet hydrogène, uni à l'oxygène dans tous les acides oxygénés, y joue invariablement le même rôle : il sature une affinité demeurée libre dans un atome d'oxygène. Cet oxygène ainsi uni à un atome d'hydrogène a perdu une de ses affinités, par le fait de cette combinaison ; il en conserve une dans le groupe OH, qui représente en quelque sorte de l'eau, moins de l'hydrogène.

$$HOH - H = (OH)'.$$

On peut nommer ce groupe hydroxyle et l'on voit qu'il peut jouer le rôle d'un élément monoatomique, car il conserve une affinité libre. Il peut donc remplacer un élément monoatomique tel que l'hydrogène ou le chlore. De fait, il joue un rôle important dans la constitution des acides.

Et si nous reportons notre attention sur les exemples que nous venons de discuter, nous remarquons que c'est cet hydroxyle, qui, en se fixant sur un élément ou sur un groupe d'éléments acidifiables, les constitue à l'état d'acides. A ce point de vue, l'acide hypochloreux est formé par la fixation de l'hydroxyle sur un atome de chlore.

$$Cl(OH)'$$

Acide hypochloreux.

L'acide sulfurique est formé par la fixation de deux groupes hydroxyles sur l'anhydride sulfureux et représente en quelque

sorte du chlorure de sulfuryle dans lequel les deux atomes de chlore seraient remplacés par deux groupes hydroxyles.

$$SO^2\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \qquad SO^2\begin{cases}(OH)'\\(OH)'\end{cases}$$

Chlorure de sulfuryle. Acide sulfurique.

L'acide phosphoreux est formé par la fixation de 3 groupes hydroxyles sur un atome de phosphore.

$$\overset{'''}{Ph}\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} \qquad \overset{'''}{Ph}\begin{cases}(OH)'\\(OH)'\\(OH)'\end{cases}$$

Trichlorure de phosphore. Acide phosphoreux.

Enfin l'acide phosphorique résulte de la fixation de 3 groupes hydroxyles sur le phosphore déjà uni à de l'oxygène (phosphoryle).

$$O\overset{v}{Ph}\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} \qquad O\overset{v}{Ph}\begin{cases}(OH)'\\(OH)'\\(OH)'\end{cases}$$

Trichlorure de phosphoryle. Acide phosphorique.

Tels sont, d'après la théorie de l'atomicité, les rapports qui existent entre les atomes dans quelques acides ; telle est, en d'autres termes, la constitution de ces derniers. Nous bornerons là ces considérations. Il serait très-facile de les étendre à d'autres corps ; mais les exemples que nous avons choisis suffisent pour montrer quelle importance acquiert la notion de l'atomicité, lorsqu'on l'applique à découvrir et à définir le rôle que joue chaque élément dans un composé donné. En supposant connue la puissance de combinaison du chlore, de l'oxygène, du soufre, du phosphore, nous avons pu suivre ces corps dans leurs combinaisons les plus importantes, nous les avons montrés attirant et groupant autour d'eux d'autres éléments. Nous avons pénétré ainsi la structure atomique des molécules, nous avons élevé en quelque sorte l'édifice moléculaire. Gardons-nous cependant d'envisager les formules précédentes comme représentant réellement les positions des atomes dans l'espace. Leur unique objet est de montrer les points d'attache de l'affinité et par conséquent les rapports mutuels entre les atomes.

MÉTAUX

Les métaux sont des corps simples, bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité et doués d'un éclat particulier qu'on nomme métallique. Cette définition, on le voit, repose sur des caractères physiques plutôt que sur des propriétés chimiques. Elle est peu satisfaisante, et manque de rigueur ; car elle s'applique à des corps que l'on peut à bon droit ranger parmi les métalloïdes. Tel est l'antimoine que nous avons déjà décrit ; tel est le bismuth qu'on devrait ranger à côté de l'antimoine. De fait, la distinction entre les métaux et les métalloïdes n'est pas assez tranchée pour qu'on puisse marquer sûrement la limite qui sépare ces deux classes de corps simples.

Propriétés physiques des métaux. — Elles sont résumées dans le tableau de la page 228.

Mais il est nécessaire de compléter par quelques développements les indications qu'il nous donne.

Les métaux sont opaques; pourtant leur opacité n'est pas absolue. Interposez entre l'œil et la lumière une feuille d'or battu, serrée entre deux lames de verre, elle laissera passer une lumière verte.

Cet or possède un éclat brillant et une couleur d'un jaune fauve. Il peut perdre son éclat, lorsqu'il est réduit en une poussière très-ténue. Mais il suffit de frotter cette poussière avec un corps dur, de l'écraser dans un mortier en agate ou sur le brunissoir pour lui rendre, avec un certain degré de cohésion, son éclat particulier.

DENSITÉ	POINTS DE FUSION	CONDUCTIBILITÉ POUR LA CHALEUR	CAPACITÉ CALORIFIQUE	MALLÉABILITÉ AU LAMINOIR	DUCTILITÉ A LA FILIÈRE	TÉNACITÉ EXPRIMÉE PAR LE NOMBRE DE KILOGRAMMES NÉCESSAIRES POUR ROMPRE UN FIL DE 2 MILLIM. DE DIAMÈTRE	DURETÉ
Platine { for^t. écroui 23,00	Mercure. . . — 39°	Argent.. . 1000	Potassium. 0,1696	Or.	Or.	kil. Fer.. . 249,659	Chrome, raye le verre.
Platine { fondu. . . . 21,15	Potassium. . + 62°5	Cuivre.. . 736	Fer. 0,1138	Argent.	Argent.	Cuivre. 137,399	Nickel. . . . } Rayés par le verre.
Osmium. 21,4	Sodium.. . . + 95°6	Or. 532	Nickel. . . 0,1086	Aluminium.	Platine.	Platine 124.690	Cobalt. . . . }
Or fondu.. . . . . 19 35	Étain. . . . . + 229°	Zinc. . . . 193	Cobalt. . . 0,1070	Cuivre.	Aluminium.	Argent. 85.062	Fer.. . . . . }
Mercure { sol. à 42°, 14,40	Bismuth . . . + 364°	Étain. . . 145	Zinc. . . . 0,0955	Étain.	Fer.	Or. . . 68,216	Antimoine.. }
Mercure { liq. à 0°, 13,59	Plomb . . . . + 335°	Fer. . . . 119	Cuivre. . . 0,0951	Platine.	Nickel.	Zinc.. . 49,790	Zinc. . . . . }
Palladium. 11,80	Cadmium.. . + 360°	Bismuth.. 18	Palladium . 0,0593	Plomb.	Cuivre.	Nickel. 47,676	
Plomb fondu.. . . . 11.35	Zinc. . . . . + 410°	Plomb. . . 8	Cadmium . 0,0562	Zinc.	Zinc.	Étain. . 15,740	Palladium.. } Rayés par le carbonate de chaux
Argent fondu. . . . 10,47	Antimoine. . + 430°	Platine. . 5	Étain. . . . 0.0562	Fer.	Étain.	Plomb. 9,555	Platine.. . . }
Bismuth fondu . . . 9,82	Argent.. . . + 1000° (rouge vif.)		Argent.. . 0,0570	Nickel.	Plomb.		Cuivre.. . . }
Cuivre fondu. . . . 8,79	Cuivre. . . . + 1100°		Antimoine. 0,0508				Or. . . . . }
Cadmium. 8,60	Or.. . . vers + 1250°		Mercure. . 0,0533				Argent.. . . }
Nickel fondu.. . . . 8,28	Fonte. . vers + 1250°		Or.. 0,0524				Bismuth.. . }
Manganèse. 8,00	Fer doux vers + 1500° (rouge blanc.)		Platine. . . 0,0524				Cadmium. . }
Cobalt fondu.. . . . 8,79	Nickel et cobalt vers. . . . . + 1600°		Plomb. . . 0,0354				Étain.. . . . }
Fer { en barres. . . . 7,79	Platine, vers + 2000°						Plomb, rayé par l'ongle
Fer { fondu. 7,25	Iridium, vers + 2500°						
Étain fondu. 7,29							Potassium.. } Mous à la temp. ordin.
Zinc fondu.. . . . . 6.86							Sodium. . . }
Antimoine. 6,71							
Chrome.. 5,90							Mercure, liquide à la température ordinaire.
Aluminium.. 2,56							
Sodium.. . . . . 0.970							
Potassium. 0,865							
Lithium. 0,59							

Il en est ainsi de tous les métaux. Un très-grand état de division leur fait perdre leur éclat métallique ; le frottement sur le brunissoir le leur restitue.

La couleur jaune fauve n'est pas la couleur propre de l'or : les rayons qu'il renvoie à l'œil y arrivent après avoir subi une seule réflexion. Si on les fait tomber sur de nouvelles surfaces d'or polies, après 10 réflexions successives, le métal se colorera en rouge vif. Dans les mêmes circonstances, le cuivre paraîtra rouge écarlate, le zinc bleu indigo, le fer violet, l'argent jaune pur. (B. Prevost.)

La plupart des métaux peuvent cristalliser. Le bismuth en offre l'exemple le plus remarquable. Qu'on fonde quelques kilogrammes de ce métal purifié et qu'on laisse refroidir lentement la masse liquide : le métal va se solidifier d'abord au contact des parois du vase et à la surface, là où il se refroidit davantage. Si l'on perce, au bout de quelque temps, la croûte qui recouvre le métal encore liquide, et qu'on laisse écouler celui-ci, tout l'intérieur du vase se trouve rempli de magnifiques cristaux, en trémies pyramidales, offant les teintes irisées les plus vives.

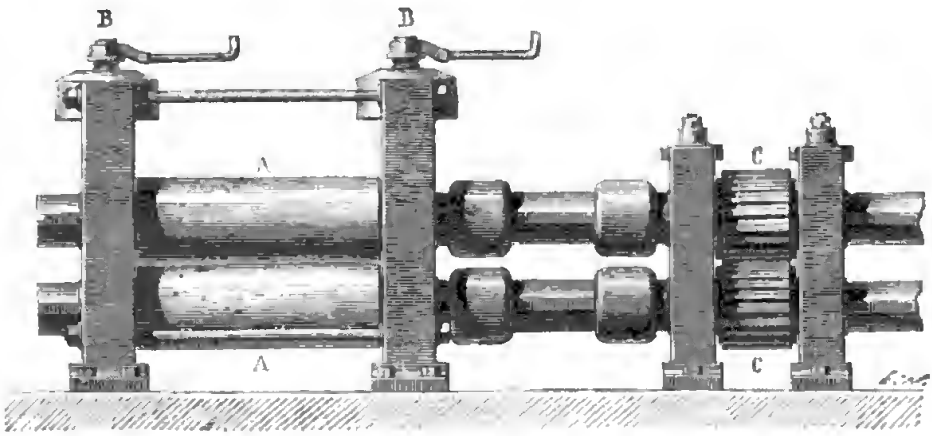


Fig. 86.

D'autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, l'antimoine, l'étain, l'argent, l'or peuvent cristalliser dans certaines circonstances. La nature nous en offre quelques-uns à l'état cristallin.

On nomme *malléables* les métaux susceptibles de s'étendre en

lames minces sous le choc du marteau ou sous la pression du laminoir (*fig.* 86). AA sont deux cylindres en acier capables de se mouvoir autour de leur axe, en sens inverse l'un de l'autre. Si l'on engage entre eux une plaque de métal d'une certaine épaisseur, ils vont l'entraîner dans leur marche et la lame amincie sortira de l'autre côté avec une épaisseur égale à l'écartement des cylindres. En diminuant progressivement cet écartement à l'aide des vis BB, on réduit de plus en plus l'épaisseur de la lame.

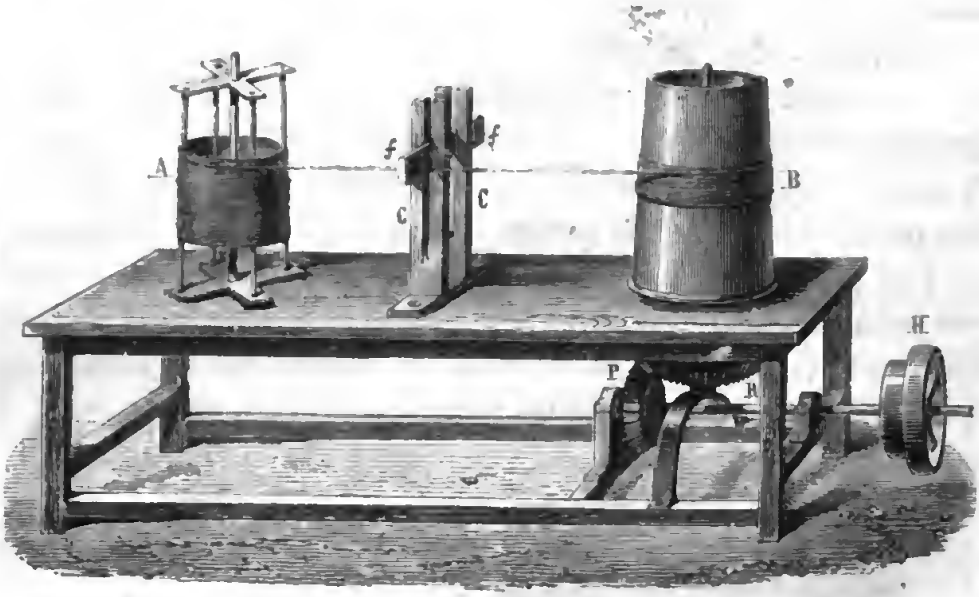


Fig. 87.

On qualifie de *ductiles* les métaux qui se laissent tirer en fils. L'opération s'exécute dans une machine représentée (*fig.* 87). C'est une plaque d'acier fondu *ff*, enchâssée dans les montants CC, qui sont eux-mêmes solidement fixés sur un banc. La plaque ou filière est percée d'une série de trous de plus en plus petits. Au sortir de la filière, le fil, qui se déroule du dévidoir A, vient s'enrouler autour de la bobine B qui est mise en mouvement par un moteur.

Pour qu'un métal puisse se tirer en fils fins, il faut qu'il offre une certaine résistance à la rupture. C'est ce qui constitue la *ténacité*. On la mesure en suspendant des poids à l'extrémité

de fils métalliques d'un même diamètre. Le fer est le plus tenace des métaux.

Tous les métaux sont fusibles. Quelques-uns sont volatils et peuvent être distillés. Parmi ces derniers on remarque le mercure, le potassium, le sodium, le zinc, le cadmium.

Propriétés chimiques des métaux. — Les métaux se combinent entre eux et avec les métalloïdes. L'énergie avec laquelle ces combinaisons s'effectuent est très-variable. En général les métaux doués des affinités les plus fortes sont ceux qu'on nomme alcalins parce qu'on les retire des alcalis. Tels sont le potassium et le sodium.

Tous les métaux s'unissent directement au chlore. Les chlorures ainsi formés ne possèdent pas tous la même composition : ils renferment pour un atome de métal un nombre inégal d'atomes de chlore.

Pareille remarque s'applique aux oxydes, aux sulfures formés par l'union de l'oxygène ou du soufre avec les métaux. La puissance de combinaison de ces derniers pour le chlore, l'oxygène, le soufre, etc., est donc loin d'être la même. En d'autres termes, les atomes des métaux peuvent attirer un nombre inégal d'atomes de chlore, d'oxygène, etc. : d'où il suit que la composition atomique des corps ainsi formés est différente. Si l'on compare les métaux, sous ce rapport, on constate entre eux des analogies, ou des différences, qui peuvent devenir la base d'une classification naturelle. On réunit dans un même groupe les métaux qui forment des composés analogues par leur constitution atomique. Ces principes sont ceux qui nous ont guidés naguère dans la classification des métalloïdes. Nous essayerons de les appliquer aux métaux, dès que nous aurons acquis une connaissance générale de leurs composés.

Thenard avait fondé autrefois une classification des métaux, non pas sur leur puissance de combinaison considérée d'une manière générale, mais sur l'énergie variable de leur affinité pour l'oxygène. Il avait mesuré cette affinité

1° Par la facilité plus ou moins grande avec laquelle les métaux attirent, à diverses températures, l'oxygène libre;

2° Par la difficulté avec laquelle les oxydes, une fois formés, abandonnent de nouveau leur oxygène;

3° Par l'énergie plus ou moins grande avec laquelle les métaux décomposent l'eau.

Se fondant sur ces principes, Thenard avait partagé les métaux en 6 classes.

On ne peut nier que cette classification présente de grands avantages au point de vue pratique; mais, d'un autre côté, elle méconnaît, dans un grand nombre de cas, les analogies les mieux constatées. Elle est à la classification naturelle, fondée sur un ensemble de caractères, ce que la méthode de Linné est à la méthode naturelle de Jussieu.

État naturel et extraction des métaux. — La nature nous offre certains métaux libres de toute combinaison. C'est ainsi que l'or, l'argent, le cuivre, le bismuth se rencontrent à l'état natif.

Plus souvent les métaux sont combinés avec l'oxygène, avec le soufre ou avec d'autres métalloïdes. Les sulfures naturels sont nombreux et abondants; ceux d'argent, de cuivre, de mercure, de plomb, de zinc, constituent les minerais dont on extrait ces métaux.

Le fer et l'étain se retirent de leurs oxydes, qu'on rencontre dans la nature.

Souvent les métaux sont engagés dans des combinaisons salines. On les trouve à l'état de chlorures, de carbonates, de sulfates, de phosphates, de silicates.

Nous ne pouvons indiquer ici que d'une manière très-générale les méthodes à l'aide desquelles on parvient à extraire les métaux de leurs combinaisons.

S'agit-il de retirer un métal de son oxyde, on réduit celui-ci par le charbon à une haute température.

Si le minerai est un sulfure, on commence par le griller, c'est-à-dire par le chauffer au contact de l'air. L'oxygène de l'air se porte alors et sur le soufre, qui se dégage à l'état de gaz sulfureux, et sur le métal, qui reste à l'état d'oxyde; on réduit ensuite ce dernier par le charbon.

On retire quelquefois les métaux de leurs chlorures, en chauffant ceux-ci avec du sodium, qui s'empare du chlore pour former du chlorure de sodium.

ALLIAGES

On nomme *alliages* les combinaisons des métaux entre eux, *amalgames* les alliages formés par le mercure. Ces combinaisons dégagent de la chaleur au moment où elles se forment.

Expérience. Je chauffe du mercure dans un creuset et j'y projette un morceau de sodium; celui-ci se dissout instantanément, en faisant entendre un sifflement, indice d'un dégagement de chaleur.

En employant des proportions convenables de mercure et de sodium, on peut obtenir l'alliage en cristaux, qui possèdent une composition définie.

On connaît des combinaisons cristallines de zinc et d'antimoine. La plus intéressante Sb^2Zn^3 renferme 2 atomes d'antimoine pour 3 atomes de zinc.

Le plus souvent, il faut le dire, les alliages n'offrent pas les caractères de composés définis. Les métaux semblent se mélanger en toutes proportions, pour former des mélanges plus ou moins homogènes; mais ce n'est là qu'une apparence, et l'on doit admettre, dans un tel mélange, l'existence d'un ou de plusieurs composés définis, qui se sont dissous les uns dans les autres, ou qui restent mêlés à l'excès de l'un des métaux. Tout cela peut former une masse sensiblement homogène, surtout lorsque le mélange fondu a été en quelque sorte surpris par le refroidissement. Mais que ce dernier soit lent, il peut arriver que les composés définis les moins fusibles se séparent du liquide sous forme cristalline, prenant l'avance en quelque sorte sur les composés les plus fusibles qui demeurent encore liquides. Un tel *départ* se fait souvent dans les alliages fondus en grande masse et soumis à un refroidissement lent. On le nomme *liquation*, et l'on conçoit que les alliages ainsi refroidis sont loin de présenter, après leur solidification définitive, une composition homogène.

Ajoutons que, dans les arts, on tire parti de cette inégalité des points de fusion des divers composés définis qui peuvent exister dans un alliage.

Les alliages sont toujours plus fusibles que le plus fusible des métaux composants.

On connaît un alliage fusible entre 66 et 71°; il est formé de :

Cadmium.	1 à 2 parties.
Étain.	2 parties.
Plomb.	4 parties.
Bismuth.	7 à 8 parties.

C'est l'alliage de Wood. L'alliage fusible de d'Arcet est formé de :

Bismuth.	8 parties.
Plomb.	5 parties.
Étain.	3 parties.

Il fond à 94°,5.

Le tableau suivant donne la composition des principaux alliages.

Monnaie d'or française.	Or.	900
	Cuivre.	100
Vaisselle et bijouterie d'or. . . .	Or.	750 à 920
	Cuivre. . .	250 à 80
Monnaie d'argent française. . . .	Argent	950
	Cuivre.	50
Vaisselle d'argent.	Argent.	950
	Cuivre.	50
Bijoux d'argent.	Argent.	800
	Cuivre.	200
Bronze monétaire et des médailles.	Cuivre. . . .	94 à 96
	Étain.	6 à 4
	Zinc.	0,5 à 1
Bronze de canon.	Cuivre.	100
	Étain.	11
Métal des tamtams et des cymbales	Cuivre.	80
	Étain.	20
Métal de cloches.	Cuivre.	78
	Étain.	22
Métal des télescopes.	Cuivre.	67
	Étain	33

Bronze d'aluminium	Cuivre	90 à 95
	Aluminium	10 à 5
Chrysocale	Cuivre	90
	Zinc	10
Laiton	Cuivre	65
	Zinc	35
Maillechort	Cuivre	50
	Zinc	25
	Nickel	25
Caractères d'imprimerie	Plomb	80
	Antimoine	20
Métal anglais	Étain	100
	Antimoine	8
	Bismuth	1
	Cuivre	4
Vaisselle et robinets d'étain	Étain	92
	Plomb	8
Mesure pour les liquides	Étain	82
	Plomb	18
Soudure des plombiers	Étain	66
	Plomb	33

OXYDES ET HYDRATES MÉTALLIQUES

Formation des oxydes. — Les métaux attirent l'oxygène avec une énergie très-inégale. Exposés à l'air, un grand nombre d'entre eux s'oxydent à une température plus ou moins élevée. Il importe de distinguer, à cet égard, l'action de l'air sec de celle de l'air humide.

Seul, le potassium attire l'oxygène sec à la température ordinaire. Tous les autres métaux, à l'exception de l'argent, de l'or, du platine, ne se convertissent en oxydes, au contact de l'air, qu'à une température élevée. Le plomb en fusion attire l'oxygène de l'air. Le mercure s'oxyde vers 350°, le cuivre au rouge sombre.

Souvent cette combinaison se fait avec dégagement de chaleur lumineuse. Nous savons que le fer brûle dans l'oxygène, mais qu'il faut préalablement le porter au rouge pour que cette combustion puisse s'effectuer.

Expérience. Voici pourtant du fer qui prend feu, à la température ordinaire, dès qu'il a le contact de l'atmosphère. Chaque parcelle de cette poudre noire que je lance dans l'air devient une vive étincelle ; c'est du fer pyrophorique ; nous l'avons obtenu en réduisant l'oxyde de fer par l'hydrogène à une température peu élevée. L'état de division du métal favorise donc l'oxydation.

Tout le monde sait qu'une lame de fer conserve indéfiniment son brillant dans un air sec ; mais qu'on dépose sur cette lame une goutte d'eau, ou qu'on l'abandonne dans un endroit humide, la rouille ne tardera pas à apparaître, et cette rouille est un hydrate ferrique. Le métal a donc fixé à la fois de l'oxygène et de l'eau.

On admet que c'est l'oxygène de l'air dissous qui se porte d'abord sur le métal, et que cette fixation d'oxygène est favorisée par la présence de l'acide carbonique. Quoi qu'il en soit, la tache de rouille une fois formée constitue un élément de pile avec le fer lui-même, et le courant galvanique qui en résulte décompose l'eau. L'oxydation marche alors rapidement, l'oxygène de l'eau décomposée se portant sur le métal.

Il est possible que l'eau oxygénée joue un rôle dans les oxydations. Elle peut se former comme produit secondaire, pendant la décomposition de l'eau, et se fixer directement sur les métaux, de manière à les convertir en hydrates (Weltzien).

$$\underset{\text{Fer.}}{Fe^2} + \underset{\text{Eau oxygénée.}}{3H^2O^2} = \underset{\text{Hydrate ferrique.}}{H^6Fe^2O^6}$$

$$\underset{\text{Magnésium.}}{Mg} + H^2O^2 = \underset{\text{Hydrate de magnésium.}}{H^2MgO^2}$$

Remarquons, en effet, que l'oxydation des métaux à l'air humide donne toujours lieu à la formation d'hydrates métalliques et non d'oxydes.

Composition des oxydes, leur classification. — Nous avons fait remarquer déjà que les métaux peuvent fixer un nombre différent d'atomes d'oxygène ; nous savons, de plus, qu'un

seul et même métal peut former avec l'oxygène divers degrés d'oxydation. Il en résulte que les oxydes présentent, dans leur composition, des différences qui sont d'autant plus importantes qu'elles exercent une influence marquée sur les propriétés.

1° Certains oxydes présentent la composition atomique de l'eau. 2 atomes de métal peuvent fixer 1 atome d'oxygène, comme font 2 atomes d'hydrogène. On a, en effet,

K^2O oxyde de potassium.
Na^2O oxyde de sodium.
Li^2O oxyde de lithium.
Tl^2O protoxyde de thallium.
Ag^2O oxyde d'argent.

2° 1 atome de métal peut fixer 1 atome d'oxygène; il en résulte des oxydes de la forme MO. Tels sont

BaO oxyde de barium.
SrO oxyde de strontium.
CaO oxyde de calcium.
MgO oxyde de magnésium.
MnO oxyde manganeux.
FeO oxyde ferreux.
ZnO oxyde de zinc
PbO oxyde de plomb
CuO oxyde cuivrique.
HgO oxyde mercurique.
SnO oxyde stanneux.

Les oxydes à un atome d'oxygène sont, en général, des bases très-énergiques: ils réagissent énergiquement sur les acides, de manière à former des sels. On les nomme quelquefois oxydes basiques.

3° On nomme *sesquioxydes* des oxydes qui renferment 2 atomes de métal et 3 atomes d'oxygène. Tel est l'oxyde d'antimoine, que nous avons déjà étudié ; les oxydes de bismuth, d'or, etc., possèdent une composition analogue.

Sb^2O^3 oxyde d'antimoine.
Bi^2O^3 oxyde de bismuth.
Au^2O^3 oxyde aurique.
Fe^2O^3 oxyde ferrique.

Mn^2O^3 oxyde manganique.
Cr^2O^3 oxyde chromique.
Al^2O^3 oxyde d'aluminium.

4° Un grand nombre d'oxydes renferment 2 atomes d'oxygène. Tels sont

BaO^2 bioxyde de barium.
SrO^2 bioxyde de strontium.
MnO^2 bioxyde de manganèse.
PbO^2 bioxyde de plomb.

SnO^2 bioxyde stannique (acide stannique anhydre).

Les quatre premiers bioxydes sont incapables de s'unir aux acides, de manière à former des sels correspondants. M. Dumas les a nommés *oxydes singuliers*. Lorsqu'on chauffe du bioxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique, il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate manganeux qui correspond non au bioxyde, mais à l'oxyde manganeux.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Bioxyde de manganèse.}}{MnO^2} = \underset{\text{Sulfate manganeux.}}{MnSO^4} + H^2O + O$$

Dans les mêmes circonstances, les autres oxydes singuliers se comportent comme le bioxyde de manganèse.

Quant au bioxyde stannique, c'est l'anhydride d'un acide métallique.

$$SnO^2 + H^2O = \underset{\text{Acide stannique.}}{H^2SnO^3}$$

5° Les oxydes qui renferment 3 atomes d'oxygène possèdent un caractère acide plus prononcé encore que l'anhydride stannique. On connait un acide manganique anhydre ou anhydride manganique MnO^3. Les acides ferrique et chromique anhydres possèdent la même composition.

MnO^3 anhydride manganique.
CrO^3 anhydride chromique.
FeO^3 anhydride ferrique.

6° Il existe des oxydes plus complexes que les précédents et qu'on peut envisager comme formés par l'union de deux oxydes On les a nommés *oxydes salins*. Tels sont :

L'oxyde rouge de manganèse. . . $Mn^3O^4 = Mn^2O^3 + MnO$
L'oxyde rouge de plomb. . . . . $Pb^3O^4 = PbO^2 + 2PbO$

On le voit, le premier renferme 1 molécule d'un sesquioxyde unie à 1 molécule d'un protoxyde, le second 1 molécule d'un bioxyde unie à 2 molécules d'un protoxyde.

Propriétés chimiques des oxydes. — Parmi les oxydes, les uns sont fixes, c'est-à-dire indécomposables par la chaleur, d'autres perdent leur oxygène en totalité ou en partie. Les oxydes des métaux nobles, tels que l'argent, l'or, le platine, sont réductibles par la chaleur seule, en métal et en oxygène. Nous savons que l'oxyde mercurique se décompose, au rouge sombre, en mercure et en oxygène. Un grand nombre d'oxydes à 2 ou 3 atomes d'oxygène perdent une partie de leur oxygène lorsqu'on les porte au rouge. Tels sont les bioxydes de manganèse (page 56), de plomb, de barium.

Parmi les oxydes les plus stables, il faut compter ceux qui ne renferment qu'un atome d'oxygène. Chauffés au contact de l'air, quelques-uns de ces derniers absorbent de l'oxygène pour former des oxydes supérieurs. Tels sont les oxydes manganeux, ferreux, plombique et stanneux.

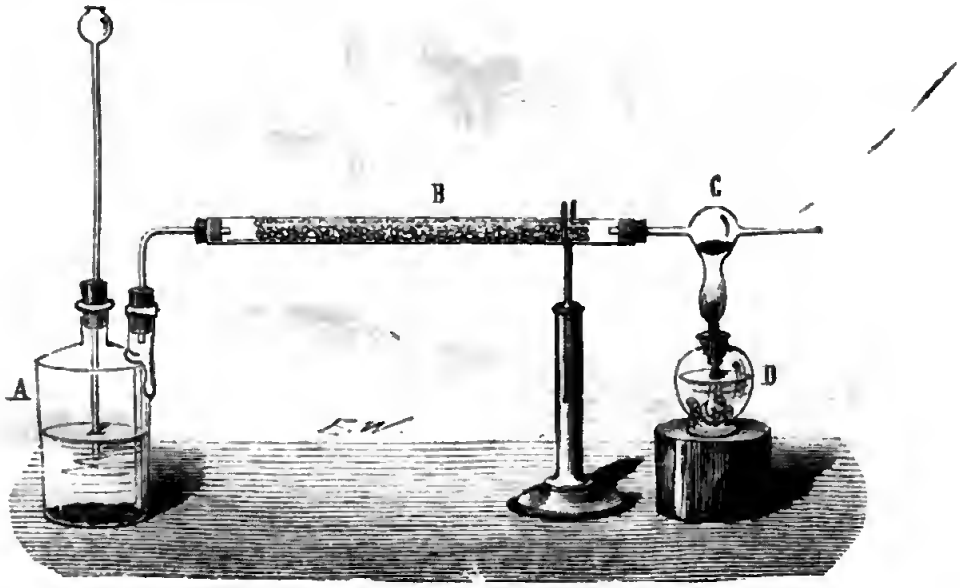


Fig. 88.

L'*hydrogène* réduit la plupart des oxydes à une température plus ou moins élevée : il se forme de l'eau et le métal est mis en liberté.

Expérience. Je fais passer un courant de gaz hydrogène sec sur de l'oxyde ferrique (sesquioxyde de fer) que je chauffe dans une ampoule à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Il est réduit et se convertit en une poudre noire qui est du fer très-divisé et *pyrophorique* (page 236). La vapeur d'eau formée en même temps va s'échapper par la pointe effilée de la boule (*fig.* 88).

$$\underset{\text{Sesquioxyde de fer.}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Hydrogène.}}{3H^2} = \underset{\text{Eau.}}{3H^2O} + \underset{\text{Fer.}}{2Fe}$$

On peut remplacer le sesquioxyde de fer par l'oxyde cuivrique CuO. Si on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il se réduit en cuivre métallique, avec formation d'eau, et cette action est tellement énergique qu'elle donne lieu à une production de chaleur lumineuse.

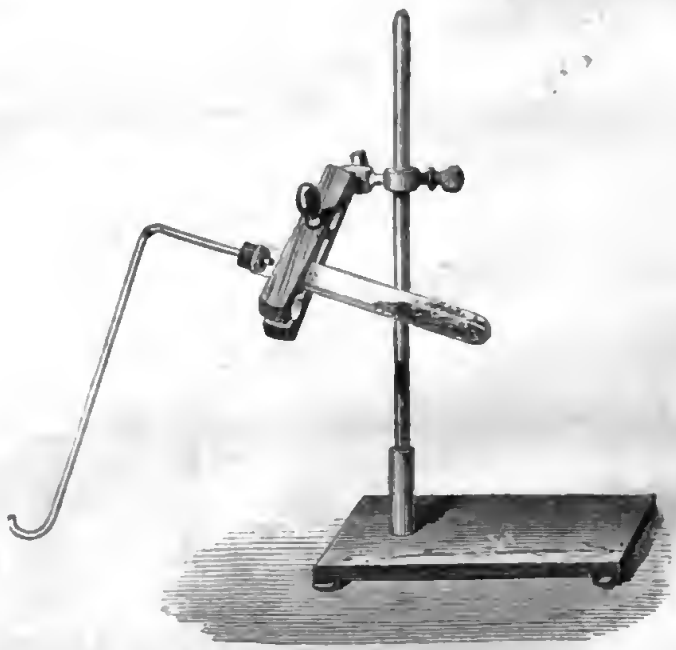


Fig. 89.

Le *charbon* réduit la plupart des oxydes avec formation de gaz carbonique ou d'oxyde de carbone. Il est même plus énergique dans son action que l'hydrogène, car il décompose des oxydes irréductibles par ce dernier, tels que ceux de potassium et de sodium. Les oxydes de calcium, de barium, de strontium, de magnésium, d'aluminium, sont irréductibles par le charbon. Les

autres exigent pour se réduire une température plus ou moins élevée, suivant la force avec laquelle ils retiennent l'oxygène. Si la réduction est difficile, elle exige le secours d'une forte chaleur et il se forme de l'oxyde de carbone; sinon, c'est du gaz carbonique qui se forme.

Expérience. Pour réduire l'oxyde cuivrique par le charbon, il me suffit d'introduire le mélange dans un petit tube (*fig.* 89) et de chauffer avec une lampe à esprit-de-vin. Il se dégage du gaz carbonique.

$$\underset{\text{Oxyde cuivrique.}}{2CuO} + C = 2Cu + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO^2}$$

Mais pour réduire l'oxyde de zinc par le charbon, il est nécessaire de chauffer le mélange au rouge vif dans une cornue de grès; il se dégage alors de l'oxyde de carbone,

$$\underset{\text{Oxyde de zinc.}}{ZnO} + C = \underset{\text{Oxyde de carbone}}{CO} + Zn$$

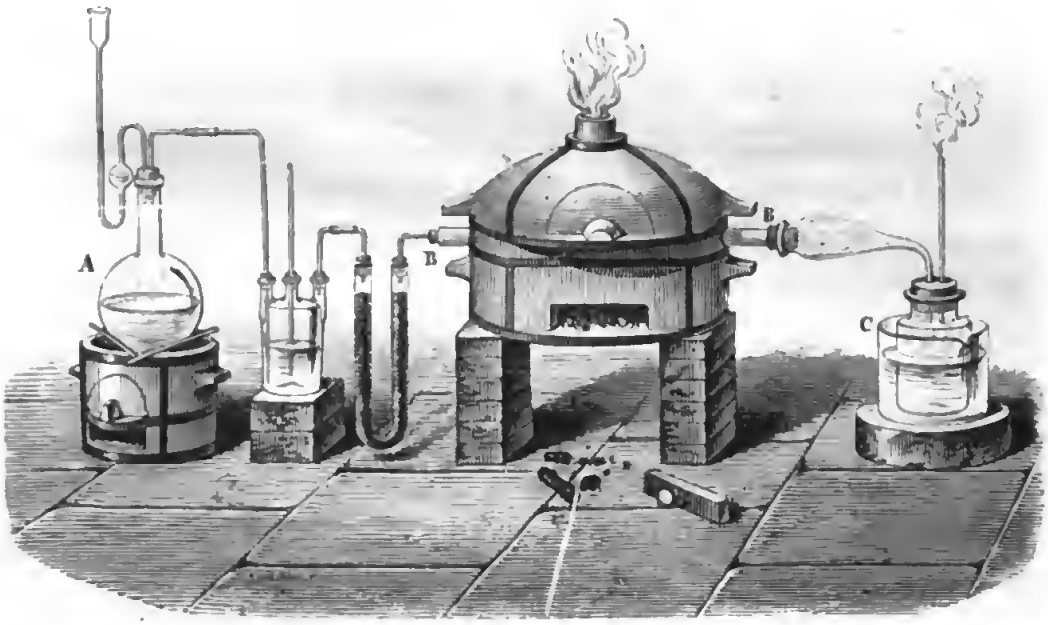


Fig. 90.

Le *chlore* décompose presque tous les oxydes, à une température élevée. Il en chasse l'oxygène et se combine au métal, de manière à former un chlorure. Un certain nombre d'oxydes,

irréductibles par le charbon, résistent aussi à l'action du chlore. Tel est l'oxyde d'aluminium ou alumine. Mais lorsqu'on soumet de tels oxydes à l'action simultanée du chlore et du charbon à une haute température, ils se convertissent en chlorures, en même temps qu'il se dégage de l'oxyde de carbone.

Expérience. On introduit dans un tube de porcelaine BB (*fig.* 90) un mélange intime d'alumine et de charbon, on chauffe le tube au rouge vif et l'on y dirige un courant de chlore sec. Il se dégage alors de l'oxyde de carbone et il se forme du chlorure d'aluminium qui va se condenser dans un récipient refroidi.

Le *soufre* décompose tous les oxydes, sauf l'alumine et ses analogues. L'action s'accomplit à une température élevée et donne lieu à la formation de sulfures et de gaz sulfureux, ou de sulfures et de sulfates lorsque ces derniers sont indécomposables par la chaleur.

Expérience. Qu'on chauffe du soufre avec de l'oxyde noir de cuivre, il se formera du sulfure de cuivre, et il se dégagera du gaz sulfureux.

$$\underset{\text{Oxyde cuivrique.}}{2CuO} + S^2 = \underset{\text{Sulfure cuivrique.}}{2CuS} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2}$$

D'un autre côté, si l'on chauffe de l'oxyde de calcium (chaux) ou même de l'oxyde de plomb PbO avec du soufre, il se forme un sulfate et un sulfure.

$$\underset{\text{Oxyde de calcium.}}{4CaO} + \underset{\text{Soufre.}}{2S^2} = \underset{\text{Sulfure de calcium.}}{3CaS} + \underset{\text{Sulfate calcique.}}{CaSO^4}$$

Action de l'eau sur les oxydes. — Hydrates et acides métalliques. — *Expérience.* J'arrose quelques fragments d'oxyde de barium ou baryte avec de l'eau froide. A l'instant, une réaction très-vive se manifeste. L'eau s'unit à l'oxyde métallique avec une énergie telle que la chaleur dégagée réduit immédiatement en vapeur une partie de l'eau. L'oxyde de barium se convertit ainsi en hydrate.

$$\underset{\text{Oxyde de barium.}}{BaO} + H^2O = \underset{\text{Hydrate de barium.}}{H^2BaO^2}$$

De même, les oxydes de potassium et de sodium absorbent énergiquement les éléments de l'eau pour former des hydrates

$$\underset{\text{Oxyde de potassium.}}{K^2O} + H^2O = \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2HKO}$$

Les hydrates de potassium et de sodium sont solubles dans l'eau, et cette solution est caustique. Elle verdit le sirop de violettes et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie. Ces hydrates constituent les *alcalis*.

Les hydrates de barium, de strontium et de calcium, se dissolvent pareillement dans l'eau, et ces solutions possèdent, de même, une certaine causticité.

D'autres hydrates sont insolubles : on peut les obtenir par double décomposition en précipitant les sels correspondants par un alcali.

Expérience. Je verse une solution de potasse caustique dans la solution bleue du sulfate cuivrique : il se forme un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique.

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Potasse.}}{2HKO} = \underset{\text{Hydrate cuivrique.}}{H^2CuO^2} + \underset{\text{Sulfate potassique.}}{K^2SO^4}$$

Mais si je chauffe ce précipité au sein même de la liqueur où il s'est formé, il brunit : il s'est converti en oxyde, en perdant son eau.

$$\underset{\text{Hydrate cuivrique.}}{H^2CuO^2} = \underset{\text{Oxyde cuivrique.}}{CuO} + H^2O$$

Ainsi font un grand nombre d'hydrates métalliques lorsqu'on les chauffe.

Il existe de véritables acides métalliques, qui renferment les éléments d'un anhydride, plus de l'eau.

$$\underset{\text{Acide chromique.}}{H^2CrO^4} = \underset{\text{Anhydride chromique.}}{CrO^3} + H^2O$$

$$\underset{\text{Acide manganique.}}{H^2MnO^4} = \underset{\text{Anhydride manganique.}}{MnO^3} + H^2O$$

On voit que ces acides métalliques sont comparables à l'acide sulfurique, en ce qui concerne leur composition.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + H^2O$$

Ils s'en rapprochent aussi par leurs fonctions chimiques : ils renferment 2 atomes d'hydrogène basique, c'est-à-dire apte à être remplacé par un métal.

SULFURES MÉTALLIQUES

Le soufre possède une grande tendance à s'unir aux métaux, et cette union s'accomplit souvent avec un vif dégagement de chaleur. La tournure de cuivre, la limaille de fer brûlent dans la vapeur de soufre. Nous avons déjà indiqué les phénomènes qui déterminent et accompagnent cette combinaison (page 12). Nous savons que la présence d'une petite quantité d'eau la favorise.

Ajoutons que certains métaux, tels que l'aluminium, le zinc, l'or, résistent à l'action du soufre, même à une haute température.

Les sulfures possèdent une composition analogue à celle des oxydes.

Les transformations les plus importantes qu'ils puissent éprouver sont les suivantes :

L'oxygène décompose tous les sulfures à une température plus ou moins élevée.

Expérience. Je projette dans l'air du sulfure de potassium très-divisé, obtenu par la calcination du sulfate avec un excès de charbon. C'est une poussière noire, mais elle devient incandescente au contact de l'air et produit une gerbe de feu (pyrophore de Gay-Lussac). Son état de division favorise l'absorption de l'oxygène. Celui-ci, en se portant sur le sulfure, le convertit en sulfate.

$$\underset{\text{Sulfure de potassium.}}{K^2S} + O^4 = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4}$$

L'oxygène sec agit ainsi sur les sulfures toutes les fois que les sulfates sont stables à une haute température. Dans le cas con-

traire, c'est du gaz sulfureux qui prend naissance, et il reste un résidu d'oxyde ou même de métal, si l'oxyde est décomposable.

Qu'on grille du sulfure de zinc, il se convertira en oxyde de zinc et il se dégagera du gaz sulfureux. Mais si l'on chauffe du sulfure de mercure dans un courant d'air, il se formera du mercure métallique.

$$\underset{\text{Sulfure de mercure.}}{HgS} + O^2 = \underset{\text{Mercure.}}{Hg} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2}$$

L'*oxygène humide* réagit plus facilement sur les sulfures que l'oxygène sec. En se fixant sur eux, à la température ordinaire, il les convertit en sulfates.

$$\underset{\text{Sulfure de fer.}}{FeS} + O^4 = \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{FeSO^4}$$

Le *chlore* attaque tous les sulfures en donnant des chlorures métalliques et du chlorure de soufre, si l'on opère par la voie sèche, et du soufre, si l'action a lieu en présence de l'eau.

L'*eau* dissout les sulfures alcalins, ainsi que ceux de calcium, de barium, de strontium. Les autres y sont insolubles.

L'*hydrogène sulfuré* peut se combiner avec certains sulfures : il les convertit en *sulfhydrates*. On remarquera l'analogie de cette réaction avec celle de l'eau sur les oxydes.

$$\underset{\text{Sulfure de potassium.}}{K^2S} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{H^2S} = \underset{\text{Sulfhydrate de potassium.}}{2HKS}$$

$$\underset{\text{Oxyde de potassium.}}{K^2O} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2HKO}$$

CHLORURES

Le chlore, le brome, l'iode possèdent la propriété de former avec les métaux des composés qui possèdent l'apparence et certaines propriétés des sels. De fait, le sel marin ou sel commun a prêté son nom à la classe entière des composés salins. Aussi Berzelius avait-il nommé le chlore, le brome et l'iode des corps *halogènes*, et leurs combinaisons avec les métaux des sels *ha-*

loïdes. Il a donc rapproché ces combinaisons des sels proprement dits, tout en les distinguant par un nom particulier, car s'ils ressemblent aux premiers par leurs propriétés, ils en diffèrent par leur composition. Nous reviendrons sur ce sujet, nous bornant pour le moment à étudier à un point de vue général les chlorures, qui sont les sels haloïdes les plus importants.

Composition. — Tous les métaux, à l'exception du platine, peuvent se combiner directement avec le chlore, mais tous n'attirent pas le même nombre d'atomes de chlore, et il arrive souvent qu'un seul et même métal forme avec ce corps plusieurs composes. De là des différences dans la composition des chlorures. Ces corps sont formés :

1° D'un atome de métal et de 1 atome de chlore.
2° D'un atome de métal et de 2 atomes de chlore.
3° D'un atome de métal et de 3 atomes de chlore.
4° D'un atome de métal et de 4 atomes de chlore.
5° D'un atome de métal et de 5 atomes de chlore.
6° D'un atome de métal et de 6 atomes de chlore.

KCl Chlorure de potassium.	$CaCl^2$ Chlorure de calcium	$SbCl^3$ Trichlorure d'antimoine. (pour mémoire.)	$SnCl^4$ Tétrachlorure d'étain.	$SbCl^5$ Pentachlorure d'antimoine (pour mémoire)	$MoCl^6$ Hexachlorure de molybdène.
$NaCl$ Chlorure de sodium.	$FeCl^2$ Chlorure ferreux.	$BiCl^3$ Trichlorure de bismuth.	$TiCl^4$ Tétrachlorure de titane.	»	»
$AgCl$ Chlorure d'argent.	$ZnCl^2$ Chlorure de zinc.	$AuCl^3$ Trichlorure d'or.	$PtCl^4$ Tétrachlorure de platine.	»	»

A ces chlorures il faut ajouter ceux qui sont formés

De 2 atomes de métal et de 2 atomes de chlore.
De 2 atomes de métal et de 6 atomes de chlore

Cu^2Cl^2 Chlorure cuivreux.	Al^2Cl^6 Chlorure d'aluminium.
Hg^2Cl^2 Chlorure mercureux.	Cr^2Cl^6 Chlorure chromique.
	Fe^2Cl^6 Chlorure ferrique.

Les chlorures cuivreux et mercureux, renferment, pour la même quantité de chlore, deux fois plus de métal que les chlorures cuivrique $CuCl^2$ et mercurique $HgCl^2$.

Dans les premiers chlorures, deux atomes de cuivre ou de mercure se sont unis pour fixer deux atomes de chlore, et ces deux atomes de métal demeurent ainsi rivés l'un à l'autre dans toutes les combinaisons cuivreuses et mercureuses. Il en est de même pour les chlorures aluminique, ferrique et chromique. Ils renferment deux atomes de métal intimement associés entre eux, et unis ensuite à 6 atomes de chlore.

Un seul et même métal peut former avec le chlore divers composés.

Le thallium s'unit à 1 ou à 3 atomes de chlore.
L'étain.. . } s'unissent à 2 ou 4 atomes de chlore.
Le platine. }
L'antimoine s'unit à 3 ou à 5 atomes de chlore.

Propriétés physiques des chlorures. — La plupart des chlorures sont solides et possèdent l'aspect, la couleur, les propriétés physiques des sels. Ils sont presque tous solubles dans l'eau et cristallisables. Seuls les chlorures d'argent, mercureux, cuivreux, sont insolubles; les chlorures plombique et thalleux sont peu solubles dans l'eau.

Il existe des chlorures métalliques liquides à la température ordinaire. Tels sont le tétrachlorure d'étain, le tétrachlorure de titane. Quelques-uns comme les chlorures de zinc, de bismuth sont solides, mais fusibles à une basse température. Ces derniers étaient désignés autrefois sous le nom de *beurres métalliques*.

La plupart des chlorures fondent à une température élevée. Beaucoup d'entre eux sont volatils et peuvent être distillés sans altération. Il en est ainsi de tous les chlorures liquides, des chlorures de zinc, de bismuth, de mercure, etc.

Propriétés chimiques. — Les chlorures offrent, en général, une grande stabilité. Seuls, les chlorures de quelques métaux précieux, tels que l'or, le platine, se décomposent entièrement à une température élevée. En outre, quelques chlorures supérieurs perdent du chlore lorsqu'on les calcine et se convertissent

en chlorures inférieurs. Ainsi le chlorure cuivrique devient chlorure cuivreux lorsqu'on le chauffe à l'abri du contact de l'air.

On parvient à réduire un grand nombre de chlorures lorsqu'on les chauffe dans un courant d'hydrogène. Il se dégage alors de l'acide chlorhydrique et le métal reste. L'hydrogène enlève ainsi le chlore au chlorure d'argent, au chlorure de fer. Ces décompositions sont déterminées par la puissante affinité du chlore pour l'hydrogène.

L'action des métaux sur les chlorures donne lieu à des phénomènes intéressants que nous allons étudier.

Expérience. Je mêle du sublimé corrosif (chlorure mercurique) avec de l'étain divisé et je chauffe le mélange dans une petite cornue de verre munie d'un récipient; bientôt je vais recueillir dans ce dernier, un liquide volatil répandant d'épaisses vapeurs blanches à l'air. C'est du tétrachlorure d'étain, que les anciens chimistes nommaient liqueur fumante de Libavius. Il s'est formé, par suite de la décomposition, du chlorure mercurique qui a cédé son chlore à l'étain, en même temps que le mercure est devenu libre.

Le bismuth décompose de même le chlorure mercurique lorsqu'on les chauffe ensemble. Dans de telles expériences, on opère par la voie sèche, comme on dit. Modifions les conditions en faisant intervenir l'eau. Nous avons déjà fait remarquer que la plupart des chlorures y sont solubles. Il en est ainsi du sublimé corrosif.

Expérience. Voici une solution de ce corps, j'y plonge une lame de cuivre et aussitôt je vois celle-ci se recouvrir d'une couche de mercure métallique. Ce métal est déplacé par le cuivre qui lui enlève le chlore : il se forme donc du chlorure cuivrique et au bout de quelque temps la liqueur ne renferme que ce composé. Elle est devenue verte, et, si l'on y plonge une lame de zinc, le cuivre va être précipité à son tour et le zinc, se combinant avec le chlore, entrera en dissolution : la liqueur renferme maintenant du chlorure de zinc.

C'est ainsi que les métaux se déplacent réciproquement de leurs solutions, suivant l'énergie de leurs affinités. Ici c'est le

chlore qu'ils se disputent en quelque sorte, les plus forts chassant les plus faibles. Et nous devons faire remarquer que les chlorures se comportent dans les réactions comme font les sels oxygénés.

Cette analogie se poursuit dans une foule de réactions. Les solutions de chlorures se prêtent aux doubles décompositions comme les solutions des sels proprement dits. Que je verse de la potasse caustique dans une solution de sulfate ou de chlorure cuivrique, dans les deux cas j'obtiens un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique.

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} + 2HKO = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Hydrate cuivrique.}}{H^2CuO^2}$$

$$\underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{CuCl^2} + 2HKO = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{2KCl} + \underset{\text{Hydrate cuivrique.}}{H^2CuO^2}$$

Mais voici une nouvelle propriété qui rapproche le chlorure cuivrique du sulfate. Parfaitement pur il est jaunâtre. Je l'arrose avec de l'eau : il s'échauffe et prend à l'instant une belle teinte verte. Il s'est combiné avec l'eau, et le voilà qui s'y dissout si j'en ajoute davantage. J'obtiens ainsi une liqueur verte qui laissera déposer, par l'évaporation spontanée, de magnifiques prismes verts. Ces cristaux sont du chlorure cuivrique hydraté. Ils renferment de l'eau de cristallisation et n'existent qu'à la condition d'en renfermer. Il en est de même des cristaux du vitriol bleu ou sulfate cuivrique.

C'est ainsi que certains chlorures possèdent, comme de vrais sels, la propriété de prendre de l'eau de cristallisation.

Pour compléter une si grande ressemblance ajoutons un dernier trait.

Expériences. 1° Dans une solution concentrée de sulfate de potassium, je verse une solution de sulfate d'aluminium. J'agite vivement et j'obtiens au bout de quelques instants un abondant dépôt cristallin. C'est un sel double qui s'est formé ainsi, le sulfate double de potassium et d'aluminium ou alun.

2° Dans une solution concentrée de chlorure de potassium je verse une solution de chlorure platinique. Il se forme immédia-

tement un précipité jaune. C'est un chlorure double de potassium et de platine, qui renferme tous les éléments de 2 molécules de chlorure de potassium et de 1 molécule de chlorure de platine. Cet exemple montre que les chlorures peuvent se combiner entre eux pour former des chlorures doubles, comme les sels s'unissent aux sels pour former des sels doubles.

SELS

Définition. — Les sels résultent de l'action des acides sur les oxydes ou sur les hydrates. On comprend sous ce nom d'acides deux ordres de composés : les uns sont formés par la combinaison de l'hydrogène avec un corps fortement électronégatif, tel que le chlore ou le brome ; ce sont les *hydracides*. Ainsi l'acide chlorhydrique est HCl, l'acide bromhydrique HBr.

Les autres acides, plus compliqués, renferment de l'hydrogène uni à un groupe oxygéné fortement électronégatif, c'est-à-dire à un groupe d'atomes formé par de l'oxygène et un autre corps ; ce sont les *oxacides*. Ainsi l'acide azotique renferme $HAzO^3$, l'acide sulfurique H^2SO^4.

Ces deux classes d'acides se comportent de la même façon vis-à-vis des bases, c'est-à-dire des oxydes ou des hydrates métalliques.

Expériences. 1° Je verse dans une solution concentrée de potasse, de l'acide chlorhydrique par petites portions. La liqueur s'échauffe fortement, et, à mesure qu'elle se neutralise par l'addition de l'acide, je vois apparaître un dépôt blanc cristallin qui augmentera par le refroidissement ; c'est du chlorure de potassium.

2° Dans une solution concentrée de potasse, je verse avec précaution, et par petites portions, de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. La liqueur s'échauffe fortement, et, à mesure qu'elle se neutralise par l'addition de l'acide, je vois apparaître un dépôt blanc cristallin qui augmentera par le refroidissement ; c'est du sulfate de potassium.

Remarquez l'analogie de ces deux réactions. Une base puissante, la potasse, a été neutralisée par un acide énergique, et cette réaction, accompagnée d'une production de chaleur, a donné naissance, dans les deux cas, à une matière saline que nous avons vu se déposer. Ce que nous ne pouvions voir, c'est l'eau formée en même temps. Cette formation d'eau, qui accompagne la formation du sel, est exprimée par les équations suivantes :

$$\underset{\text{Hydrate de potassium.}}{HKO} + \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{KCl} + H^2O$$

$$2HKO + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4} + 2H^2O$$

Ces réactions, on le voit, consistent en un échange d'éléments, une double décomposition. L'hydrogène de l'acide est échangé contre le métal de la potasse, et, par le fait de cet échange, la potasse se convertit en eau; et l'acide, c'est-à-dire le sel d'hydrogène, se convertit en un sel de potassium. Tous les composés hydrogénés, capables d'échanger ainsi leur hydrogène contre une quantité équivalente de métal, remplissent les fonctions d'acides, et ces acides deviennent sels lorsque cet hydrogène est ainsi remplacé par un métal. On voit donc quel rôle important joue l'hydrogène dans la formation des sels. D'où lui vient cette propriété de se prêter à de tels échanges, de se laisser déplacer par les métaux électropositifs? Elle lui vient sans doute du corps simple ou du groupe auquel il est uni dans les acides; et, à cet égard, le chlore ou le soufre jouent le même rôle, dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfhydrique, que les groupes oxygénés dans les acides azotique, sulfurique, phosphorique.

$H\overline{Cl}$ Acide chlorhydrique.	$H^2\overline{S}$ Acide sulfhydrique.	»
$H(\overline{Az}O^5)$ Acide azotique.	$H^2(\overline{S}O^5)$ Acide sulfureux.	$H^3(\overline{Ph}O^5)$ Acide phosphoreux.
$H(\overline{Cl}O^5)$ Acide chlorique.	$H^2(SO^4)$ Acide sulfurique.	$H^3(\overline{Ph}O^4)$ Acide phosphorique.

On caractérise ce rôle en disant que ces éléments ou ces groupes, auxquels l'hydrogène est associé, sont fortement électronégatifs ou acides, par opposition à l'hydrogène, qui est fortement électropositif ou *basique*.

Lorsqu'un tel acide réagit sur un oxyde ou sur un hydrate, il se forme donc, par un échange d'éléments, un sel et de l'eau ; cette dernière est un produit constant, nécessaire de la réaction. Aux exemples précédemment cités, ajoutons d'autres exemples.

Expériences. Si l'on dirige un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus dans de la potasse caustique, il se forme du sulfhydrate de potassium et de l'eau.

$$\underset{\text{Acide sulfhydrique.}}{H^2S} + \underset{\text{Potasse}}{HKO} = \underset{\text{Sulfhydrate de potassium.}}{HKS} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Qu'on verse dans de la potasse caustique un excès d'acide sulfurique étendu d'eau, il se formera du sulfate acide de potassium et de l'eau.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Potasse.}}{HKO} = \underset{\text{Sulfate acide de potassium.}}{HKSO^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Enfin, qu'on chauffe de l'acide sulfurique étendu avec de l'oxyde cuivrique, celui-ci va se dissoudre et colorer la liqueur en bleu. Il s'est formé du sulfate cuivrique et de l'eau.

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} + \underset{\text{Oxyde cuivrique.}}{CuO} = \underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O}$$

Sels neutres, sels acides, sels basiques. — Si les sels résultent de la substitution des métaux à l'hydrogène *basique* des acides, il est clair que leur composition doit se rapporter à celle des acides dont ils dérivent. Nous savons que ces derniers renferment 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène, capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal ; ils sont monobasiques, bibasiques, tribasiques. N'est-il pas évident que les sels doivent présenter, dans leur composition, des différences analogues, suivant qu'ils dérivent d'un acide monobasique, d'un acide bibasique ou d'un acide tribasique.

Un sel est *neutre* lorsque l'hydrogène basique a été remplacé

entièrement par une quantité équivalente de métal. On comprend que cette substitution puisse être partielle. En effet, lorsqu'un acide renferme 2 atomes d'hydrogène basique, 1 seul de ces atomes peut être remplacé par 1 atome de métal ; il reste alors dans ce sel 1 atome d'hydrogène basique.

Lorsqu'un acide renferme 3 atomes d'hydrogène basique, il peut se faire qu'un seul soit remplacé par 1 atome de métal ; il reste alors dans le sel 2 atomes d'hydrogène basique. Il peut arriver aussi que 2 atomes d'hydrogène soient remplacés par une quantité équivalente de métal ; il reste alors dans le sel 1 seul atome d'hydrogène basique.

Lorsqu'il reste ainsi de l'hydrogène basique dans un sel, on dit que la saturation de l'acide est demeurée incomplète. Le sel formé conserve ordinairement les caractères d'un acide ; c'est un sel *acide*. Le tableau suivant indique les différents cas de saturation complète ou incomplète qui peuvent se présenter avec un acide monobasique, un acide bibasique et un acide tribasique.

ACIDE MONOBASIQUE	ACIDE BIBASIQUE	ACIDE TRIBASIQUE
$HAzO^3$ Acide azotique.	H^2SO^4 Acide sulfurique.	H^3PhO^4 Acide phosphorique.
$KAzO^3$ Azotate de potassium.	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO^4$ Sulfate acide de potassium	$\left.\begin{matrix}K\\H^2\end{matrix}\right\}PhO^4$ Phosphate monopotassique.
	K^2SO^4 Sulfate neutre de potassium.	$\left.\begin{matrix}K^2\\H\end{matrix}\right\}PhO^4$ Phosphate dipotassique.
		K^3PhO^4 Phosphate tripotassique.

Certains sels neutres possèdent la propriété de se combiner avec des hydrates ou des oxydes. Ils renferment alors tous les éléments du sel neutre, plus ceux de l'hydrate ou de l'oxyde ; on nomme ces sels *basiques*. Ainsi les oxydes de plomb et de cuivre

s'unissent à divers sels de plomb pour former des sels de plomb ou de cuivre basiques.

Loi de Wenzel. — Le phénomène de la neutralisation ou de la saturation des acides par les bases a donné lieu, à la fin du siècle dernier, à des travaux fort importants. Nous savons (p. 17) qu'un poids donné d'un acide exige, pour être neutralisé, une quantité fixe, absolument invariable, d'une base donnée. Ainsi 100 grammes d'acide sulfurique exigent, pour se convertir en sel neutre, une quantité de potasse caustique correspondant à 96gr,1 d'oxyde de potassium anhydre K^2O. Pour neutraliser ces 100 grammes d'acide sulfurique, il faudra prendre des poids d'oxydes invariables pour chacun d'eux, mais différents entre eux.

Ainsi 100 grammes d'acide sulfurique concentré sont neutralisés exactement par les quantités suivantes d'oxydes :

	Gr.
Oxyde de potassium	96,1
Oxyde de sodium	63,2
Oxyde de barium	156,1
Oxyde de calcium	57,1
Oxyde de zinc	86,6
Oxyde cuivrique	81,1
Oxyde mercurique	220,4
Oxyde d'argent	236,7

D'un autre côté, pour neutraliser 100 grammes d'acide azotique le plus concentré possible, il faudra employer les quantités suivantes des mêmes oxydes :

	Gr.
Oxyde de potassium	74,7
Oxyde de sodium	49,2
Oxyde de barium	121,4
Oxyde de calcium	44,4
Oxyde de zinc	65,1
Oxyde cuivrique	63,1
Oxyde mercurique	171,4
Oxyde d'argent	184,1

Or on remarque que ces dernières quantités sont entre elles

exactement dans les mêmes rapports que les quantités d'oxydes qui neutralisent 100 grammes d'acide sulfurique. En effet,

$$\frac{96,1}{65,2} = \frac{74,7}{49,2}$$

$$\frac{96,1}{156,1} = \frac{74,7}{121,4}$$

$$\frac{96,1}{57,1} = \frac{74,7}{44,4}, \text{ etc.}$$

En d'autres termes, les quantités d'oxydes qui neutralisent un poids donné d'un acide sont proportionnelles aux quantités d'oxydes qui neutralisent le même poids d'un autre acide. Cette loi de composition des sels a été découverte, en 1777, par Wenzel, qui y a attaché son nom. Elle est devenue la base de la théorie des équivalents, dont elle ne constitue qu'un cas particulier.

100 grammes d'acide sulfurique renferment $2^{gr},04$ d'hydrogène. Cet hydrogène, pour former de l'eau avec l'oxygène des oxydes, en prendra invariablement $16^{gr},32$, et les quantités différentes de métal qui étaient combinées avec $16^{gr},32$ d'oxygène, et qui vont se substituer à $2^{gr},04$ d'hydrogène, sont évidemment équivalentes entre elles.

100 grammes d'acide azotique renferment $1^{gr},59$ d'hydrogène. Pour former de l'eau, cet hydrogène prendra $12^{gr},72$ d'oxygène. Les 100 grammes d'acide azotique exigeront donc, pour se neutraliser, des quantités d'oxydes renfermant invariablement $12^{gr},72$ d'oxygène, et les quantités différentes de métal unies à $12^{gr},72$ d'oxygène et qui vont se substituer à $1^{gr},59$ d'hydrogène sont évidemment équivalentes entre elles. De plus, comme la composition des oxydes est fixe et définie, il en résulte des quantités d'oxydes renfermant $12^{gr},72$ d'oxygène sont proportionnelles aux quantités des mêmes oxydes renfermant $16^{gr},32$ d'oxygène.

Ces développements prouvent que la loi de Wenzel n'est qu'un cas particulier de la loi des proportions définies, base de la théorie des équivalents.

Propriétés générales des sels. Les sels offrent des colorations très-diverses. Ceux qui sont formés par un acide coloré

sont colorés eux-mêmes ; tels sont les chromates, les manganates et les permanganates.

La plupart des oxydes colorés forment des sels présentant diverses colorations.

Les sels ferreux sont d'un vert bleuâtre.
Les sels ferriques sont jaunes ou jaune brun
Les sels manganeux sont roses.
Les sels de chrome sont d'un vert foncé.
Les sels de nickel sont verts.
Les sels de cobalt sont rouge groseille ou bleus
Les sels cuivriques sont bleus ou verts.
Les sels d'or sont jaunes.

Il est à remarquer que ces colorations diverses ne se développent généralement que dans le cas où les sels sont hydratés, c'est-à-dire unis à de l'eau de cristallisation. Leur saveur dépend d'abord de leur solubilité ; elle est nulle ou peu marquée pour les sels insolubles, plus ou moins forte et très-diverse pour les sels solubles. Les sels de magnésium sont amers ; les sels d'aluminium sont astringents, ceux de fer astringents et métalliques. Les sels de plomb sont à la fois sucrés et astringents ; les sels de cuivre, d'antimoine, de mercure, offrent une saveur âcre métallique, excitant le dégoût, *styptique*, comme on dit.

Les sels possèdent, en général, des formes régulières ; ils se présentent le plus souvent en cristaux. Quelques-uns sont obtenus à l'état de précipités amorphes ; ceux-là même peuvent affecter, dans la nature, la forme de cristaux.

Un certain nombre de sels, qui possèdent une composition atomique semblable cristallisent sous des formes identiques ou presque identiques : ils sont isomorphes. Il en est ainsi des sulfates doubles qu'on nomme alums, et dont l'alun ordinaire ou sulfate double d'aluminium et de potassium est le type. Ces alums sont formés par l'union d'un sulfate $R^2S^3O^{12}$ avec un sulfate M^2SO^4 et renferment tous 24 molécules d'eau de cristallisation. Une solution qui renferme deux alums, par exemple du sulfate double d'aluminium et de potassium et du sulfate double d'aluminium et d'ammonium, laisse déposer, par la concentra-

tion, des cristaux où ces deux sels se trouvent mélangés. Tel est le caractère des corps *isomorphes*. Cristallisant sous les mêmes formes, ils peuvent se mêler et se remplacer en toute proportion dans un même cristal.

Action de l'eau sur les sels. — *Expériences*. 1° Je verse de l'eau sur de la craie en poudre, et j'agite ; j'obtiens une liqueur trouble, blanche. La craie s'est *délayée* dans l'eau sans s'y dissoudre ; elle y est simplement suspendue sous forme de parcelles ténues, et, si je laisse reposer la liqueur, le précipité va se déposer et l'eau claire surnagera le dépôt.

2° Je verse de l'eau sur du salpêtre ou azotate de potassium, et j'agite. J'obtiens une liqueur transparente, incolore. Le salpêtre s'est *dissous* dans l'eau ; il a disparu comme corps solide. Il s'est fondu dans l'eau, comme on dit vulgairement. Dans ce liquide, il s'est fait liquide lui-même ; c'est là le phénomène de la dissolution. Il est accompagné d'une production de froid, c'est-à-dire d'une absorption de chaleur ; car le salpêtre, en prenant la forme liquide, a besoin d'absorber la chaleur de liquéfaction.

Je continue à introduire dans la solution du nitre en poudre ; il disparaît encore. Mais il arrivera un moment où le sel que j'ajoute cessera de se dissoudre ; car l'eau, à la température où j'opère, n'en peut dissoudre qu'une quantité donnée, et, dès que cette limite est atteinte, la force dissolvante de l'eau à l'égard du salpêtre est épuisée. On dit alors que l'eau est *saturée* de sel. L'excès de celui-ci demeure à l'état solide.

Mais chauffons maintenant la liqueur, cet excès va se dissoudre à son tour ; car la solubilité augmente avec la température, et, à mesure que celle-ci s'élève, il se dissoudra une plus grande quantité de sel. Voilà la liqueur en pleine ébullition ; la température et la solubilité du sel ont atteint leur limite supérieure.

Si je laisse refroidir la solution saturée à l'ébullition, elle laissera déposer une grande partie du sel sous forme de cristaux. J'obtiendrai ainsi des prismes volumineux, incolores, transparents, qui rempliront le vase tout entier et qui seront baignés par une eau encore saturée de salpêtre à la température où elle est descendue. Cette liqueur est l'*eau mère* des cristaux : ceux-ci

se sont déposés de son sein. C'est ainsi qu'on fait cristalliser les sels solubles par le refroidissement de leur solution saturée à chaud.

Généralement, on observe des faits semblables avec d'autres sels solubles. La solubilité de ces derniers augmente avec la température ; il y a pourtant des exceptions à cette règle. Le chlorure de sodium n'est pas plus soluble à chaud qu'à froid, et le gypse ou sulfate de calcium est sensiblement plus soluble à froid qu'à chaud ; car, s'il faut 500 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie de gypse, il ne faut que 460 parties d'eau froide pour en dissoudre la même quantité. Le sulfate de sodium présente un maximum de solubilité entre 32 et 33°.

Nous pouvons obtenir des cristaux de nitre par un autre procédé. Prenons la solution saturée à froid et abandonnons-la à l'air, à la température ordinaire, ou mieux plaçons-la sous une cloche au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique. L'eau de la solution va s'évaporer lentement, et, à mesure qu'elle se dissipera en vapeurs, une portion du sel dissous va se séparer sous forme solide. Les cristaux qui se forment ainsi par *évaporation spontanée* sont généralement très-réguliers.

Mais voici des faits d'un autre ordre concernant l'action de l'eau sur les sels.

Expérience. Cette poudre blanchâtre est du sulfate cuivrique $CuSO^4$ parfaitement sec. J'y verse de l'eau et j'agite ; aussitôt la poudre bleuit et se dissout en partie dans l'eau, qui prend une teinte bleue et s'échauffe notablement. Par l'évaporation, cette eau fournira des cristaux qui sont le vitriol bleu, et, si nous comparons ce sel avec la poudre blanchâtre et sèche que nous avons employée, nous trouvons qu'il en diffère par de l'eau. Nous avons pris le sel anhydre, nous le retrouvons hydraté. Le sulfate $CuSO^4$ a absorbé, en effet, 5 molécules d'eau, avec lesquelles il s'est combiné, et cette combinaison, comme toutes les autres, a dégagé de la chaleur. L'eau qui est ainsi absorbée par certains sels, et qui s'y combine en proportions définies, est nécessaire à la formation de leurs cristaux ; aussi la nomme-t-on *eau de cristallisation*.

Elle n'est point inhérente à la constitution des sels eux-mêmes; ceux-ci peuvent exister sans elle, et généralement ils la perdent lorsqu'on les chauffe à un degré plus ou moins élevé, sans qu'ils éprouvent d'ailleurs une autre décomposition. Certains sels abandonnent cette eau de cristallisation avec une telle facilité, qu'ils la cèdent à l'air ambiant, lorsque celui-ci n'est pas saturé d'humidité. Ils deviennent alors opaques et perdent leur forme; car les cristaux cessent d'exister lorsque l'eau de cristallisation se dégage. Ces sels se couvrent d'efflorescences à l'air; on les nomme *sels efflorescents*.

On voit, par l'exemple que nous venons de citer, que le phénomène de la dissolution des sels dans l'eau, qui repose sur une action physique, sur un changement d'état, est souvent compliqué d'une véritable combinaison de l'eau avec le sel, c'est-à-dire d'une action chimique qui dégage de la chaleur. Généralement cette dernière l'emporte sur l'action physique, et la différence des deux effets se manifeste alors par une élévation de température.

Mais le phénomène physique se produit seul lorsque le sel qui se dissout est incapable de se combiner avec de l'eau de cristallisation. On observe alors un abaissement de température, comme nous l'avons constaté dans le cas du nitre dont les cristaux sont anhydres; mais il convient de préciser ces phénomènes importants par de nouveaux exemples.

Expérience. 1° Je verse de l'eau sur du chlorure de calcium récemment fondu et pulvérisé; le sel se dissout en produisant de la chaleur. Il change non-seulement d'état, mais de composition; car il se combine énergiquement avec de l'eau, et cette combinaison dégage plus de chaleur que le changement d'état n'en absorbe. Il y a donc élévation de température.

2° Je mêle rapidement avec de la neige du chlorure de calcium pourvu de son eau de cristallisation. Il est si soluble dans l'eau, qu'il fond la neige en s'y fondant lui-même. Ici, pas de combinaison, pas d'action chimique, pas de chaleur dégagée. C'est un double phénomène physique : fusion de la neige, fusion du chlorure de calcium; et ces deux corps ne sauraient changer

d'état sans absorber l'un et l'autre de la chaleur. De là, un abaissement de la température, qui peut atteindre — 40°.

Le mélange de neige et de chlorure de calcium que nous venons de faire est un *mélange réfrigérant*. On se sert souvent, pour produire du froid, d'un mélange à parties égales de sel marin et de glace pilée ou de neige.

Le phénomène de la dissolution des sels dans l'eau n'offre point le caractère d'une action chimique ; elle ne s'accomplit pas en proportions définies.

A la vérité, un sel soluble exige, pour se dissoudre complétement, une quantité d'eau qui est toujours la même pour un certain poids du sel et pour une température donnée ; mais il n'existe aucun rapport atomique entre cette quantité d'eau et le poids du sel qui entre en dissolution.

De plus, si la solubilité du sel présente, pour chaque température, une limite maximum, c'est-à-dire si un poids donné de sel exige, pour se dissoudre, un poids d'eau invariable et qu'on ne saurait diminuer, une fois la solution accomplie, on peut ajouter des quantités d'eau indéfinies, sans que la liqueur cesse d'être parfaitement homogène.

Nous avons vu qu'une solution saturée de sel à une température donnée laisse déposer généralement une partie de ce sel par le refroidissement. Il n'en est pas toujours ainsi ; il arrive quelquefois, si le refroidissement a lieu dans de certaines conditions, qu'une portion du sel, que la différence de solubilité devrait amener à l'état solide, demeure en solution. On dit alors que la solution est *sursaturée*. Le sulfate de soude et l'alun montrent une grande tendance à former de telles solutions.

Expériences. 1° Dans le tube C (*fig.* 91), étiré à la lampe à la partie supérieure, se trouve une solution de sulfate de sodium saturée à chaud. Je la porte à l'ébullition, de telle sorte que la vapeur s'échappe par l'extrémité ouverte. A l'aide d'un trait de chalumeau, je le ferme ensuite en *c*, avant que la vapeur ne soit condensée, et je laisse refroidir. Le vide se fait ainsi au-dessus de la solution, car l'air a été chassé par la vapeur. La liqueur froide va demeurer limpide ; elle ne laissera point déposer de

cristaux. Mais pour qu'il en soit ainsi, il suffira de casser la pointe du tube effilé et de laisser rentrer l'air. A l'instant même la cristallisation commencera à la surface et se propagera rapidement jusqu'au fond; le tout se prendra en masse, et nous pourrons constater en même temps une élévation de température.

2° Dans un ballon à col étroit, j'ai porté à l'ébullition 100 gr. d'eau et 200 gr. de sulfate de sodium cristallisé, et, dès qu'un jet de vapeur s'est élevé du goulot, j'ai couvert celui-ci avec un verre de montre et j'ai laissé refroidir tranquillement. Le sel est demeuré dissous, et la solution que renferme le ballon en est sursaturée; mais il me suffit d'enlever le verre de montre pour voir à l'instant le liquide se prendre en masse (Loewel).

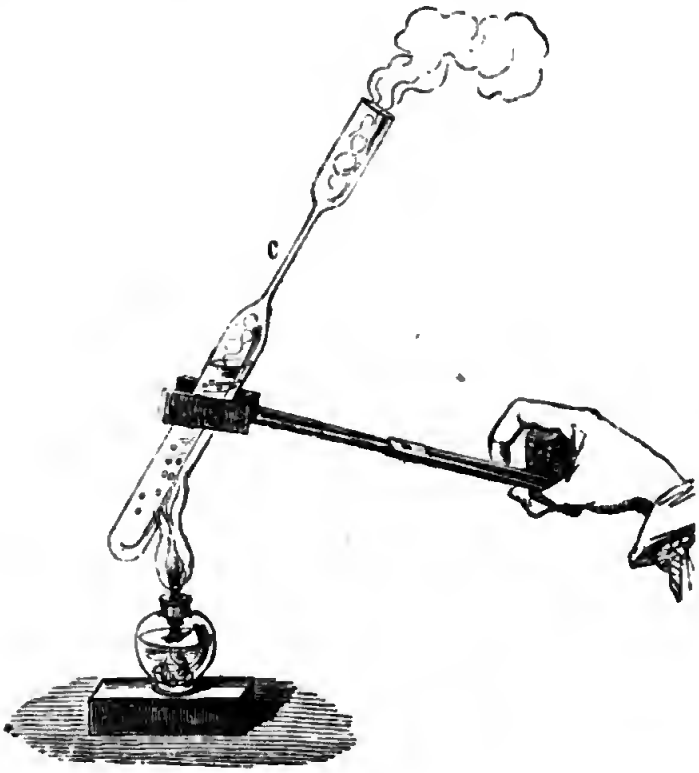


Fig. 91.

Dans la première expérience, c'est la rentrée subite de l'air qui a déterminé la cristallisation; dans la seconde c'est le libre accès de l'air, et l'on peut admettre qu'il agit, dans les deux cas, par les corpuscules qu'il tient en suspension et qui, en

tombant sur la solution, déterminent la cristallisation. Loewel a démontré, en effet, que l'air tamisé à travers du coton a perdu la propriété de faire cristalliser les solutions sursaturées.

Ébullition des solutions salines. — Voici un dernier point relatif aux propriétés des solutions aqueuses. Elles possèdent en général un point d'ébullition supérieur à celui de l'eau. Ainsi la solution saturée de sel marin ne bout qu'à 108°,4; la solution saturée d'azotate de potassium ne bout qu'à 115°,9; enfin la solution saturée de chlorure de calcium ne bout qu'à 179°,5.

Action de la chaleur sur les sels. — Les sels hydratés perdent leur eau lorsqu'on les chauffe. Ordinairement une température de 100° suffit pour expulser l'eau de cristallisation. Quelques sels fondent dans leur eau de cristallisation avant de la perdre : ils sont si solubles dans l'eau chaude, qu'ils se dissolvent dans l'eau qui les constituait, à froid, à l'état de cristaux. C'est ce qu'on nomme la *fusion aqueuse*.

Un grand nombre de sels anhydres fondent lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense : c'est ce qu'on nomme la *fusion ignée*.

La chaleur exerce une action décomposante sur une foule de sels. A cet égard il est difficile de donner des règles générales. On peut dire seulement que la stabilité des sels dépend de trois conditions, savoir : le degré de fixité de l'acide correspondant, la stabilité de l'oxyde, l'énergie de l'affinité qui les porte l'un vers l'autre pour former le sel.

Ainsi les sels formés par des acides décomposables par la chaleur, se décomposent eux-mêmes à une température élevée. Il en est ainsi des chlorates, des perchlorates, des azotates. Parmi les sulfates, les uns sont décomposables, les autres sont fixes. Ces derniers sont ceux du potassium, du sodium, du barium, du strontium, du calcium, du magnésium, du plomb, etc. Les oxydes correspondants, savoir la potasse, la soude, la baryte, etc., sont des bases fixes et possèdent une affinité puissante pour l'acide sulfurique. Voilà pourquoi leurs sulfates sont stables.

La plupart des carbonates sont décomposables par la chaleur :

en effet, l'affinité de l'acide carbonique pour les bases est faible en général. Elle est forte, exceptionnellement, pour les bases alcalines. Voilà pourquoi les carbonates alcalins et celui de barium résistent à l'action de la chaleur.

Action de l'électricité sur les sels. — Lorsqu'un courant traverse la solution aqueuse d'un sel, celui-ci est décomposé. Le métal se rend au pôle négatif, l'autre élément du sel se rend au pôle positif. Cet autre élément peut être un corps simple électro-négatif, tel que le chlore, ou un groupe oxygéné, c'est-à-dire un groupe d'atomes dont quelques-uns sont de l'oxygène.

Expériences. 1° Dans un tube en U (*fig.* 92) nous avons introduit une solution de chlorure de cuivre. Dans chaque branche, une lame de platine plonge dans le liquide. Ces lames, mises en communication, à l'aide de fils conducteurs, avec les deux pôles d'une pile, constituent l'une l'électrode négative, l'autre l'électrode positive. Le courant passe, et nous voyons aussitôt le cuivre électro-positif se déposer sur l'électrode négative, le chlore électro-négatif se dégager autour de l'électrode positive. Une partie de ce chlore se combine avec le métal pour former du chlorure de platine en vertu d'une action secondaire. L'action principale, c'est-à-dire la décomposition du chlorure de cuivre par la pile est représentée par l'équation suivante :

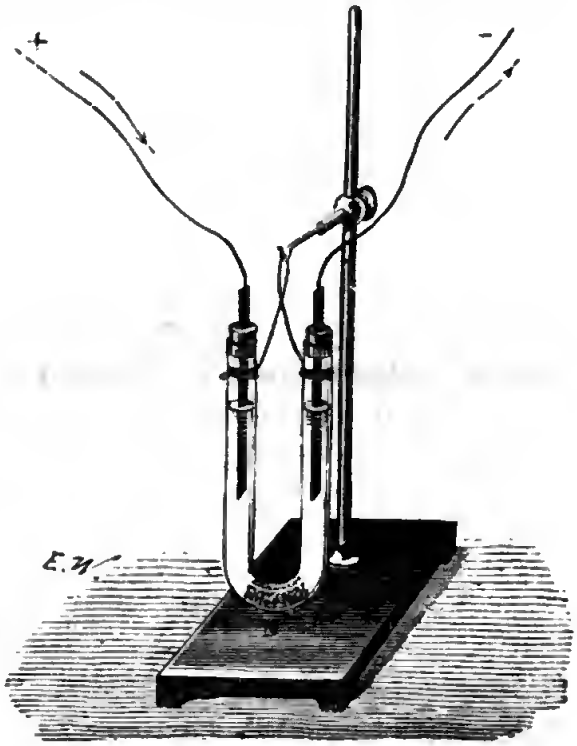


Fig. 92.

$$\underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{CuCl^2} = \underset{\text{Cuivre.}}{\overset{+}{Cu}} + \underset{\text{Chlore.}}{\overset{-}{Cl^2}}$$

2° Remplaçons le chlorure cuivrique par le sulfate cuivrique. Le courant décomposera ce sel en cuivre qui se déposera sur l'électrode négative et en SO^4 qui se portera sur l'électrode positive. Là ce groupe oxygéné, qui n'offre aucune stabilité, se dédouble en SO^3 qui, fixant de l'eau, formera de l'acide sulfurique, et en O qui se dégage autour de l'électrode positive.

Ce dédoublement de SO^4 constitue une action secondaire. L'action principale qui s'accomplit par le travail du courant est exprimée par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} = \underset{\text{Cuivre.}}{\overset{+}{Cu}} + \underset{\text{Groupe oxygéné.}}{\overset{-}{SO^4}}$$

Les actions secondaires sont les suivantes :

$$\underset{\text{Groupe oxygéné.}}{SO^4} = \underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + \underset{\text{Oxygène.}}{O}$$

$$\underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{SO^3} + \underset{\text{Eau.}}{H^2O} = \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4}$$

3° Soumettons maintenant à l'action du courant du sulfate de potassium. Une solution de ce sel, colorée par du sirop de violettes, se trouve dans le tube en U. Dès que le courant y passe nous voyons des bulles de gaz se dégager autour des deux électrodes. De l'oxygène devient libre autour de l'électrode positive, comme dans le cas précédent ; en même temps le liquide qui remplit cette branche se colore en rouge : c'est l'indice de la présence de l'acide sulfurique formé autour de l'électrode positive.

Le gaz qui se dégage autour de l'électrode négative est de l'hydrogène : il provient de l'action secondaire qu'exerce sur l'eau le potassium qui s'est porté au pôle négatif. En même temps, il s'est formé de la potasse caustique qui a verdi le sirop de violettes. L'action principale qui s'est accomplie par le courant est donc exprimée comme dans le cas précédent par l'équation.

$$\underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4} = \underset{\text{Potassium.}}{\overset{+}{K^2}} + \underset{\text{Groupe oxygéné.}}{SO^4}$$

Le métal électro-positif s'est porté au pôle négatif; le groupe oxygéné électro-négatif s'est porté au pôle positif. Mais ces deux éléments ainsi séparés ont provoqué ou éprouvé des actions secondaires indépendantes du travail de la pile. Le potassium a décomposé l'eau, le groupe oxygéné s'est dédoublé comme il a été dit précédemment.

On voit par ces exemples que les sels, quelle que soit leur nature, éprouvent le même genre de décomposition lorsqu'on les soumet à l'action de la pile. Ils se partagent en deux éléments. Le premier est électro-positif et se rend au pôle négatif, c'est le métal. Le second est électro-négatif et se rend au pôle positif, c'est un corps simple tel que le chlore, ou un groupe oxygéné tel que SO^4. Et l'on voit que de tels groupes jouent dans les sels oxygénés exactement le même rôle que le chlore dans les chlorures. Telle est l'action principale, c'est-à-dire la décomposition due au travail de la pile, décomposition qu'on nomme *électrolyse*.

Action des métaux sur les sels. — Les métaux peuvent se déplacer les uns les autres de leurs solutions salines.

Expériences. 1° Dans une solution d'azotate d'argent, on plonge une lame de cuivre : le cuivre précipite l'argent et entre en solution sous forme d'azotate de cuivre.

$$Cu + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{2AgAzO^3} = \underset{\text{Azotate de cuivre.}}{Cu(AzO^3)^2} + Ag^2$$

2° Dans une solution de sulfate de cuivre, on plonge une lame de fer : celle-ci se recouvre à l'instant d'une couche de cuivre métallique et le fer entre en dissolution sous forme de sulfate.

$$Fe + \underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} = \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{FeSO^4} + Cu$$

3° Dans une solution étendue d'acétate de plomb on plonge une lame de zinc autour de laquelle sont enroulés des fils de laiton (alliage de zinc et de cuivre). Le zinc va déplacer lentement le plomb qui s'attachera en lamelles brillantes sur les fils de lai-

ton. Ceux-ci finissent par prendre l'aspect de feuilles de fougère et prennent alors le nom d'*arbre de Saturne*.

Nous avons déjà appelé l'attention sur ces phénomènes de déplacement des métaux les uns par les autres (p. 20). Richter de Berlin, qui les étudia en 1792, a remarqué le premier que les métaux se déplacent ainsi de leur solution saline, sans que l'état de neutralité de ces derniers soit troublé. Un sel neutre étant précipité par un métal, il en résulte un nouveau sel neutre. Le sulfate ferreux, formé par l'action du fer sur le sulfate cuivrique, est neutre comme celui-ci.

Remarquons encore que les chlorures se comportent à cet égard comme les sels proprement dits. Le fer déplace le cuivre du chlorure, comme il déplace le cuivre du sulfate. Dans le premier cas il se porte sur Cl^2, dans le second sur SO^4 et, dans ce cas encore, ce dernier groupe se comporte comme le chlore.

$$\underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{CuCl^2} + Fe = \underset{\text{Chlorure ferreux.}}{FeCl^2} + Cu$$

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{Cu(SO^4)} + Fe = \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{Fe(SO^4)} + Cu$$

Le tableau suivant indique l'ordre d'après lequel les métaux précipitent les solutions salines.

SELS DONT LES SOLUTIONS SONT PRÉCIPITABLES PAR CERTAINS MÉTAUX

Sels d'étain		réduits par le fer et le zinc.
Sels d'antimoine		
Sels de bismuth		
Sels de plomb		
Sels de cuivre		
Sels de mercure	réduits par le fer et le zinc et par tous les métaux qui précèdent	
Sels d'argent	réduits par le fer, le zinc, le manganèse, le cobalt et tous les métaux qui précèdent,	
Sels de platine		
Sels d'or		

LOIS DE BERTHOLLET

Pour terminer cette étude générale des sels, il nous reste à indiquer les faits relatifs à l'action des acides et des bases sur les sels, et à l'action réciproque des sels eux-mêmes. Ces faits ont été principalement établis et discutés par Berthollet, qui a fait ressortir, dans ses fortes études, l'influence des conditions physiques, telles que l'insolubilité et la volatilité, sur la marche des décompositions chimiques.

Action des acides sur les sels. — Lorsqu'on ajoute à un sel métallique un acide, c'est-à-dire un sel d'hydrogène, ce dernier tend à échanger ses éléments avec le premier, de telle sorte qu'il se forme un nouveau sel métallique et un nouvel acide.

Expérience. J'ajoute de l'acide sulfurique à de l'azotate de potassium en poudre, et je vois ce dernier se dissoudre à froid ; il s'est formé du sulfate de potassium et de l'acide azotique.

$$\underset{\text{Azotate de potassium.}}{KAzO^3} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^3} + \underset{\text{Sulfate acide de potassium.}}{KHSO^4}$$

Mais il s'en faut que cette réaction soit complète. Si puissant qu'il soit, l'acide sulfurique ne parvient pas à décomposer à froid la totalité de l'azotate de potassium ; une portion de ce dernier demeure inaltérée en présence d'un excès d'acide sulfurique, de telle sorte que la liqueur épaisse et fumante que nous avons formée renferme en réalité deux acides et deux sels, savoir :

De l'acide sulfurique.
De l'acide azotique.
Du sulfate acide de potassium.
De l'azotate de potassium.

Les choses se passent ici comme si deux acides étaient en présence d'une seule base. Il s'établit une lutte entre eux ; ils tendent à se partager la base, qui est la potasse, de telle sorte que chacun en sature une portion.

La décomposition de l'azotate de potassium par l'acide sulfurique n'est donc pas complète ; elle s'arrête au moment où l'acide

azotique mis en liberté peut lutter avec l'acide sulfurique pour le partage de la base. Il s'établit alors un état d'équilibre entre les deux acides, qui demeurent en présence des deux sels.

Mais cet état d'équilibre est instable, et diverses circonstances peuvent le troubler.

Je chauffe le mélange acide ; le voilà qui dégage des vapeurs blanches abondantes. C'est de l'acide azotique qui se volatilise. Mais l'acide sulfurique, devenant ainsi prépondérant dans le mélange, va décomposer une nouvelle portion de l'azotate de potassium, et, si l'acide azotique mis en liberté continue à se volatiliser sous l'influence de la chaleur, il est clair que rien ne pourra plus s'opposer à la décomposition complète de l'azotate de potassium par l'acide sulfurique. L'acide azotique, qui seul empêchait, par sa présence, cette décomposition totale, s'est pour ainsi dire dérobé.

Telle est l'influence de la *volatilité* ou de l'*état gazeux* sur la marche des décompositions ; elle se fait sentir au plus haut degré pour des acides plus volatils que l'acide azotique, tels que les acides carbonique et sulfureux. Nous savons que les carbonates et les sulfites sont facilement et entièrement décomposés par les acides énergiques.

Si la volatilité des acides favorise ainsi la décomposition de leurs sels, l'*insolubilité* peut jouer un rôle analogue.

Expériences. 1° Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de silicate de potassium ; j'obtiens immédiatement un précipité gélatineux d'acide silicique, en même temps qu'il se forme du chlorure de potassium. La décomposition est complète, car l'acide silicique est insoluble.

2° Dans une solution d'azotate de barium, je verse de l'acide sulfurique ; j'obtiens immédiatement un précipité de sulfate de barium, en même temps que de l'acide azotique est mis en liberté.

$$\underset{\text{Azotate de barium.}}{Ba(AzO^3)^2} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Acide azotique.}}{2HAzO^3} + \underset{\text{Sulfate de barium.}}{BaSO^4}$$

La décomposition est complète, car le sulfate de barium est insoluble.

Dans ces deux réactions, le partage de la base entre les deux acides ne peut pas s'effectuer, par la raison qu'un des produits se dérobe par son insolubilité. Dans le premier cas, c'est l'acide nouvellement formé qui se précipite; dans le second, c'est le sel nouvellement formé qui se dépose à l'état insoluble.

Influence de la masse. Une dernière circonstance peut influer sur la marche de ces décompositions : c'est la *masse* des corps qui sont en présence.

En traitant, dans cette première expérience, l'azotate de potassium par l'acide sulfurique, nous avons ajouté ce dernier en quantité exactement suffisante pour produire la double décomposition. Si nous en avions ajouté un grand excès, il est clair qu'il serait devenu prépondérant dans le mélange et qu'il eût déplacé une portion plus considérable d'acide azotique.

Cette influence de la masse se fait sentir pour des acides très-faibles et leur permet de déplacer des acides plus puissants qu'eux. Introduisez une petite quantité de phosphate tricalcique dans de l'eau chargée d'acide carbonique, ce dernier, suppléant à son énergie par sa masse, enlèvera au phosphate une portion de sa base. Il se formera du bicarbonate calcique et du phosphate acide de calcium, tous deux solubles.

Telle est, d'après Berthollet, l'influence de l'insolubilité et de la volatilité sur les phénomènes de double décomposition; telle est, d'un autre côté, l'influence de la masse. Les mêmes conditions interviennent de la même manière dans les réactions que nous allons étudier.

Action des bases sur les sels. — Nous ne considérerons ici que l'action des bases solubles, c'est-à-dire des hydrates alcalins.

Expériences. 1° Je verse une solution de potasse caustique dans une solution de sulfate de sodium. Rien ne se produit en apparence; mais, conformément au principe de partage que nous avons établi plus haut, il est probable que la potasse aura mis en liberté une certaine quantité de soude caustique.

$$\underset{\text{Sulfate de sodium.}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2HKO} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Hydrate de sodium.}}{2HNaO}$$

Mais cette décomposition n'a pu être complète et la liqueur doit renfermer quatre corps, savoir :

Du sulfate de sodium.
Du sulfate de potassium.
De l'hydrate de sodium.
De l'hydrate de potassium.

2° Si, dans une solution de sulfate de cuivre, je verse de la potasse caustique, j'obtiens un précipité bleu clair d'hydrate cuivrique. Ici la décomposition est complète, grâce à l'insolubilité de l'hydrate cuivrique, qui ne peut entrer en partage avec la potasse.

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2HKO} = \underset{\text{Sulfate de potassium}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Hydrate cuivrique.}}{H^2CuO^2}$$

3° Si, dans une solution de sulfate potassique, je verse une solution d'hydrate de barium, il se forme un précipité de sulfate de barium, et de la potasse caustique reste en solution. Dans ce cas encore, la décomposition est complète, grâce à l'insolubilité du sulfate de barium. La potasse ne peut entrer en partage avec la baryte, car celle-ci se dérobe tout entière à l'état de sulfate insoluble.

$$\underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Hydrate de barium.}}{H^2BaO^2} = \underset{\text{Sulfate de barium}}{BaSO^4} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{2KHO}$$

Action des sels sur les sels. — Elle découle naturellement des principes que nous venons de poser en traitant de l'action des acides sur les sels. De fait, ces derniers possèdent la même constitution que les acides et doivent donner naissance, en réagissant sur les sels, à des phénomènes du même ordre. Ce sont des échanges d'éléments, des doubles décompositions, qui se produisent et qui vont plus ou moins loin, suivant les conditions physiques des corps qui prennent naissance, et aussi suivant la masse relative des corps qui réagissent.

Considérons en premier lieu l'action réciproque des sels solubles.

Expériences. 1° Dans la solution bleue du sulfate cuivrique,

je verse une solution de chlorure de sodium ; il ne se forme point de précipité, mais la liqueur prend une teinte verte. Cette couleur est celle du chlorure cuivrique, et je puis supposer que ce sel s'est formé par l'action réciproque du chlorure de sodium sur le sulfate cuivrique.

$$\underset{\text{Sulfate de cuivre.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2NaCl} = \underset{\text{Sulfate de sodium.}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{CuCl^2}$$

Mais cet échange d'éléments entre le sulfate cuivrique et le chlorure de sodium s'arrête avant que la décomposition de ces deux sels ne soit complète. Une partie de l'un et de l'autre demeure inaltérée en présence des deux nouveaux produits qui se sont formés. La liqueur verte que nous avons obtenue renferme donc, en réalité, quatre sels, savoir :

Du sulfate cuivrique.
Du chlorure sodique.
Du sulfate sodique.
Du chlorure cuivrique.

Les proportions respectives dans lesquelles ces sels existent dans le mélange dépendent de diverses circonstances. M. Malaguti a démontré que, dans des cas de ce genre, c'est l'énergie des affinités des acides pour les bases qui règle la décomposition. L'acide le plus énergique tend à s'emparer de la base la plus puissante, et la proportion du sel ainsi formé demeure prédominante dans le mélange. Ainsi il s'établit entre les éléments en présence une sorte de lutte, dans laquelle les plus forts l'emportent, sans que néanmoins les plus faibles soient annihilés. Ce conflit aboutit à un état d'équilibre qui ne serait troublé que si l'un des produits venait à se soustraire, par son insolubilité, à l'action des autres. Cette dernière condition se réalise dans les expériences suivantes.

2° Je verse dans la solution bleue du sulfate cuivrique, du chlorure de barium ; il se forme immédiatement un précipité de sulfate cuivrique et du chlorure cuivrique, qui colore la liqueur en vert.

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} + \underset{\text{Chlorure de barium.}}{BaCl^2} = \underset{\text{Sulfate de barium.}}{BaSO^4} + \underset{\text{Chlorure cuivrique.}}{CuCl^2}$$

Ici la décomposition est complète en raison de l'insolubilité du sulfate de barium. Ce sel est entraîné par la cohésion, en dehors de la sphère d'action de ceux qui restent en solution. Les portions d'abord formées, disparaissant ainsi, sont remplacées par d'autres, et la réaction une fois commencée s'achève dans le même sens, de telle sorte que le sulfate cuivrique se convertit tout entier en sulfate barytique.

3° Une solution concentrée de chlorure de sodium ne détermine aucun trouble dans une solution concentrée de sulfate de magnésium. Pourtant nous devons admettre qu'il y a échange d'éléments et que la liqueur renferme 4 sels, savoir :

Du sulfate de magnésium.
Du chlorure de sodium.
Du sulfate de sodium.
Du chlorure de magnésium.

Si l'on expose cette solution à l'action d'un froid intense, elle laissera déposer, en effet, des cristaux de sulfate de sodium, tandis que du chlorure de magnésium restera en solution (Balard). Des quatre sels qui sont en présence, le sulfate de sodium est le moins soluble : il se dépose, et dès ce moment la double décomposition continue dans le même sens jusqu'à ce que la plus grande partie, sinon la totalité du sulfate de magnésium, ait disparu de la solution.

Nous pourrions développer ce sujet par d'autres exemples. Ceux que nous avons cités suffisent, ce semble, pour mettre dans son vrai jour le principe de ces doubles décompositions.

Ajoutons que si l'on opère par la voie sèche et à une température élevée, la volatilité des produits qui peuvent prendre naissance exerce sur la marche des réactions une influence analogue à celle que nous venons de signaler pour l'insolubilité.

Expérience. Si l'on chauffe au bain de sable, dans un matras de verre, un mélange intime du sulfate mercurique et de chlorure de sodium, on voit se former, à la voûte du matras, un sublimé de chlorure mercurique.

$$\underset{\text{Sulfate mercurique.}}{HgSO^4} + \underset{\text{Chlorure de sodium.}}{2NaCl} = \underset{\text{Sulfate sodique.}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Chlorure mercurique.}}{HgCl^2}$$

Action des sels solubles sur les sels insolubles. — Pour compléter cet exposé, il nous reste à indiquer, d'une manière sommaire, l'action que les sels solubles exercent sur les sels insolubles. Elle est analogue à celle que nous venons d'étudier, c'est dire qu'elle est caractérisée par un échange d'éléments qui tend à s'établir. Bornons-nous à un seul exemple.

Expérience. Si l'on fait bouillir pendant longtemps une solution de carbonate de sodium avec du sulfate de barium, on constate que ce sel éprouve une décomposition partielle. Il se convertit en carbonate de barium, insoluble comme le sulfate, et la solution se charge d'une certaine quantité de sulfate de sodium.

$$\underset{\text{Sulfate de barium.}}{BaSO^4} + \underset{\text{Carbonate de sodium.}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Sulfate de sodium.}}{Na^2SO^4} + \underset{\text{Carbonate de barium.}}{BaCO^3}$$

Cette décomposition est d'autant plus complète que l'on fait réagir sur le sulfate une plus forte proportion de carbonate sodique. Ici, comme dans quelques-unes des expériences précédentes, l'influence des masses s'exerce d'une manière évidente.

En terminant ces études, nous donnons quelques indications sur la composition et les propriétés des genres de sels les plus importants, qui sont les azotates, les sulfates et les carbonates.

AZOTATES

Composition. — L'acide azotique étant $HAzO^3$, les azotates renferment le groupe oxygéné (AzO^3) uni à un métal qui remplace l'hydrogène de l'acide. Ils renferment un ou plusieurs groupes AzO^3, suivant la nature du métal ou, si l'on veut, de l'oxyde qui a saturé l'acide azotique. Exemples :

$$1^\circ \quad \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{KHO} + \underset{\text{Acide azotique.}}{HAzO^3} = \underset{\text{Azotate de potassium.}}{KAzO^3} + H^2O$$

$$2^\circ \quad \underset{\text{Oxyde plombique.}}{PbO} + 2HAzO^3 = \underset{\text{Azotate de plomb.}}{Pb(AzO^3)^2} + H^2O$$

$$3^{\circ} \quad \left.\begin{matrix}Bi\\H^3\end{matrix}\right\}O^3 + 3HAzO^3 = Bi(AzO^3)^3 + 3H^2O$$

Hydrate bismuthique. — Azotate bismuthique.

Nous bornant à ces exemples, nous constatons :

1° Que le potassium, de même qu'il s'unit à 1 atome de chlore pour former du chlorure de potassium K Cl, s'unit à un groupe AzO^3 pour former de l'azotate de potassium.

2° Que le plomb, qui s'unit à 2 atomes de chlore pour former du chlorure de plomb, $PbCl^2$, s'unit aussi à deux groupes (AzO^3) pour former de l'azotate de plomb.

3° Que le bismuth, qui s'unit à 3 atomes de chlore pour former du chlorure de bismuth, $BiCl^3$, s'unit aussi à 3 groupes (AzO^3), pour former de l'azotate de bismuth.

Dans le chlorure $\acute{K}Cl$ le potassium est monoatomique.
Dans le chlorure $\overset{\prime\prime}{Pb}Cl^2$ le plomb est diatomique.
Dans le chlorure $\overset{\prime\prime\prime}{Bi}Cl^3$ le bismuth est triatomique.

Dans les azotates, ces 3 métaux jouent le même rôle que dans les chlorures, et nous pouvons dire, d'une manière générale, que les azotates métalliques renferment un métal uni à autant de fois (AzO^3) que ce métal compte d'atomicités.

Le potassium monoatomique est uni à AzO^3 dans $\acute{K}(AzO^3)$.
Le plomb diatomique. . . . . $2AzO^3$ dans $\overset{\prime\prime}{Pb}(AzO^3)^2$
Le bismuth triatomique. . . . . $3AzO^3$ dans $\overset{\prime\prime\prime}{Bi}(AzO^3)^3$.

Telle est la loi de composition des azotates.

Propriétés. — Tous les azotates sont solubles dans l'eau.

Quelques-uns se déposent de leurs solutions à l'état de cristaux hydratés. Tel est l'azotate cuivrique qui cristallise avec 6 molécules d'eau à une basse température.

D'autres se déposent en cristaux anhydres. Tels sont les azotates de potassium, de sodium, de barium, de plomb, d'argent.

Tous les azotates sont décomposables par la chaleur, et les produits de cette décomposition varient avec la nature de l'azotate et la température. Ainsi, l'azotate de potassium donne d'abord de l'azotite qui finit par se décomposer lui-même en azote,

oxygène et oxyde de potassium. Les azotates de barium, de plomb, donnent du peroxyde d'azote, de l'oxygène et un résidu d'oxyde. L'azotate d'argent donne du peroxyde d'azote, de l'oxygène et un résidu de métal.

$$2(AgAzO^5) = Az^2O^4 + O^2 + Ag^2.$$

On le voit, tous les azotates laissent dégager de l'oxygène lorsqu'on les chauffe. Riches en oxygène ils en constituent une source abondante : aussi sont-ils réduits facilement par tous les corps qui ont pour cet élément une grande affinité.

Le soufre, le charbon, le phosphore, certains métaux s'oxydent avec énergie lorsqu'on les chauffe avec les azotates.

Expériences. 1° Chauffons du soufre avec de l'azotate de potassium, il se formera du sulfate, il se dégagera du gaz sulfureux et de l'azote.

$$\underset{\text{Azotate de potassium.}}{2(KAzO^5)} + S^2 = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{K^2SO^4} + SO^2 + Az^2$$

2° Je projette de l'azotate de potassium en poudre sur un charbon ardent, le sel fond et active la combustion du charbon en produisant une vive déflagration. Il fuse, comme on dit. Il se forme du carbonate et il se dégage du gaz carbonique et de l'azote.

$$\underset{\text{Azotate de potassium.}}{4(KAzO^5)} + 5C = \underset{\text{Carbonate de potassium.}}{2(K^2CO^5)} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{3CO^2} + 2Az^2$$

Caractères distinctifs. — Tous les azotates fusent lorsqu'on les projette sur un charbon incandescent.

L'acide sulfurique concentré en chasse, à froid déjà, et plus facilement lorsqu'on chauffe, des vapeurs blanches d'acide azotique. Mêlés à de la limaille de cuivre et traités par l'acide sulfurique concentré, ils laissent dégager des vapeurs rouges.

Lorsqu'on ajoute à la solution d'un azotate son volume d'acide sulfurique concentré, et qu'on introduit dans ce mélange un cristal de sulfate ferreux, celui-ci se colore rapidement en brun et communique cette couleur à la liqueur elle-même. Dans cette réaction très-sensible, l'acide azotique est réduit par le sulfate

ferreux à l'état de bioxyde d'azote, lequel colore l'excès de sel ferreux en brun (p. 155).

La solution d'un azotate, additionnée d'acide sulfurique, décolore la solution de sulfate d'indigo lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition.

SULFATES

Composition. — L'acide sulfurique H^2SO^4 renferme deux atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par un métal. Il se forme un sulfate neutre lorsque tous deux sont remplacés par une quantité équivalente de métal. Il se forme un sulfate acide lorsqu'un seul de ces atomes d'hydrogène est remplacé par un seul atome de métal. L'hydrogène des acides est enlevé par l'oxygène des oxydes ou des hydrates qui viennent saturer plus ou moins complétement l'acide sulfurique. Il peut se présenter plusieurs cas.

$$1^\circ \quad \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{H\acute{K}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{H^2SO^4} = \underset{\text{Sulfate acide de potassium.}}{\left.\begin{matrix}\acute{K}\\H\end{matrix}\right\}SO^4} + H^2O$$

$$2^\circ \quad 2H\acute{K}O + H^2SO^4 = \underset{\text{Sulfate neutre de potassium.}}{\acute{K}^2SO^4} + 2H^2O$$

$$3^\circ \quad \underset{\text{Oxyde de plomb.}}{\acute{\acute{P}}bO} + H^2SO^4 = \underset{\text{Sulfate de plomb.}}{\acute{\acute{P}}bSO^4} + H^2O$$

$$4^\circ \quad \underset{\text{Oxyde d'aluminium.}}{[\overset{VI}{Al^2}]O^3} + \underset{\text{3 molécules d'acide sulfurique.}}{\left\{\begin{matrix}H^2SO^4\\H^2SO^4\\H^2SO^4\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Sulfate d'aluminium.}}{[\overset{VI}{Al^2}]\left\{\begin{matrix}SO^4\\SO^4\\SO^4\end{matrix}\right.} + 3H^2O$$

Ces exemples nous font voir que tous les sulfates renferment le groupe (SO^4) qui est uni dans l'acide sulfurique à 2 atomes d'hydrogène. Ce groupe est diatomique : il faut donc que dans les sulfates il soit uni à une quantité de métal représentant 2 atomes d'hydrogène. Il est uni :

1° A un atome d'un métal monoatomique et à un atome d'hydrogène dans les sulfates acides $\left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}SO^4$

2° A 2 atomes d'un métal monoatomique dans les sulfates neutres $\acute{R}^2SO^4$.
3° A un atome d'un métal diatomique dans les sulfates neutres $\acute{\acute{R}}SO^4$.

Ces cas sont très-simples. Il n'en est pas ainsi du quatrième où nous considérons la saturation de l'acide sulfurique par un oxyde R^2O^3, tel que l'oxyde ferrique ou aluminique. Chacun des trois atomes d'oxygène de l'oxyde R^2O^3, enlevant H^2 à une molécule de H^2SO^4, il en résulte que le métal qui était combiné à $3O''$ va s'unir maintenant à $3(SO^4)''$. Les 2 atomes de métal R^2 qui se sont substitués à $3H^2$ dans 3 molécules de H^2SO^4 équivalent donc à 6 atomes d'hydrogène. Ils sont hexatomiques, ce qu'on indique par l'indice ^{VI}.

Propriétés. — Les sulfates sont généralement solubles dans l'eau. Ceux de barium, de strontium, de plomb sont insolubles. Les sulfates de calcium, d'argent et le sulfate mercureux sont peu solubles.

Les sulfates alcalins, ainsi que ceux de calcium, de barium, de strontium, de magnésium, de plomb sont indécomposables par la chaleur. Les autres se décomposent à une température élevée. Il reste généralement un résidu d'oxyde tandis qu'il se dégage du gaz sulfureux et de l'oxygène. C'est ainsi que se décomposent, à une chaleur rouge intense, les sulfates de zinc et de cuivre.

$$\underset{\text{Sulfate cuivrique.}}{CuSO^4} = \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} + O + \underset{\text{Oxyde cuivrique.}}{CuO.}$$

Dans le cas où l'oxyde est réductible par la chaleur, il ne reste que du métal.

$$\underset{\text{Sulfate mercurique.}}{HgSO^4} = \underset{\text{Mercure}}{Hg} + \underset{\text{Gaz sulfureux.}}{SO^2} + O^2$$

Les sulfates $R^2(SO^4)^3$ se décomposent à une basse température en dégageant des vapeurs d'acide sulfurique anhydre et en laissant un résidu de sesquioxyde.

$$\underset{\text{Sulfate ferrique.}}{Fe^2(SO^4)^3} = \underset{\text{Sesquioxyde ferrique.}}{Fe^2O^3} + \underset{\text{Anhydride sulfurique.}}{3SO^3}$$

La réduction des sulfates s'accomplit facilement par l'action des corps avides d'oxygène tels que le charbon.

Expérience. Qu'on chauffe au rouge vif dans une cornue un mélange intime de sulfate de potassium avec un excès de charbon, et qu'on laisse refroidir à l'abri du contact de l'air, on obtiendra une poudre noire qui projetée dans l'air y produira une gerbe d'étincelles. C'est le *pyrophore de Gay-Lussac.* Il doit sa propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air au sulfure de potassium très-divisé qu'il renferme et qui attire l'oxygène avec une grande énergie. Le sulfure s'est formé en vertu de la réaction suivante :

$$K^2SO^4 + 4C = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{4CO} + \underset{\text{Sulfure de potassium.}}{K^2S}$$

Les sulfates de barium et de calcium se convertissent, de même, en sulfures, par l'action du charbon à une haute température.

Les autres sulfates se réduisent aussi, dans ces circonstances, mais les produits varient. Il se dégage du gaz carbonique, ou de l'oxyde de carbone, du gaz sulfureux, et il reste un résidu d'oxyde ou de métal.

Caractères distinctifs. — Traités par l'acide sulfurique, les sulfates ne dégagent aucun gaz. Ils ne fusent point sur les charbons ardents. Leurs solutions donnent avec l'azotate de barium un précipité blanc de sulfate de barium, insoluble dans l'acide azotique. Ce précipité préalablement lavé et séché, étant calciné avec un excès de charbon, laisse un résidu de sulfure de barium. Ce dernier humecté d'acide chlorhydrique laisse se dégager de l'hydrogène sulfuré, facile à reconnaître à son odeur.

CARBONATES

Composition. — L'acide carbonique est bibasique comme l'acide sulfurique. On ne le connaît pas à l'état d'hydrate, et les carbonates se forment par fixation directe de l'anhydride sur les oxydes ou les hydrates métalliques.

Exposez à l'air un morceau de chaux vive, cet oxyde attirera

à la fois l'humidité et l'acide carbonique de l'air, et se convertira en carbonate.

$$\underset{\text{Anhydride carbonique.}}{CO^2} + \underset{\text{Oxyde de calcium.}}{CaO} = \underset{\text{Carbonate calcique.}}{CaCO^3}$$

Les carbonates renferment donc le groupe CO^3 uni à un métal. Dans l'acide carbonique hydraté ce groupe serait uni à 2 atomes d'hydrogène. La composition des carbonates les plus simples est donc exprimée par les formules suivantes :

H^2CO^3 acide carbonique hydraté (inconnu.)

$\left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}CO^3$ carbonates acides.

$\acute{R}^2CO^3$ carbonates neutres.

$\acute{\acute{M}}\,CO^3$ id. id.

Dans ces formules, $\acute{R}$ représente un métal monoatomique, tel que le potassium, qui équivaut à 1 atome d'hydrogène, $\acute{\acute{M}}$ un métal diatomique tel que le calcium, qui équivaut à 2 atomes d'hydrogène.

Propriétés. — Les carbonates alcalins sont seuls solubles dans l'eau pure. Les autres y sont insolubles, mais ils se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Les carbonates solubles possèdent une réaction alcaline. Il en est de même des carbonates acides des métaux alcalins, composés qu'on nomme ordinairement bicarbonates, tels que le bicarbonate de potassium, $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO^3$.

Tous les carbonates sont décomposables par la chaleur, à l'exception des carbonates alcalins. Dans cette décomposition il se dégage du gaz carbonique et il reste un résidu d'oxyde ou de métal, si l'oxyde est réductible. C'est ainsi que les carbonates de magnésium, de calcium, de zinc, de plomb, de cuivre, laissent après leur calcination un résidu d'oxyde, le carbonate d'argent un résidu de métal.

Le carbonate de barium n'est décomposé que très-lentement au rouge blanc. On facilite sa décomposition en le chauffant dans un courant de vapeur d'eau. Les corps avides d'oxygène agis-

sent sur les carbonates comme sur les oxydes : ils les réduisent lorsque la base est réductible. Telle est l'action du *charbon* sur les carbonates.

Expérience. Qu'on chauffe du carbonate de cuivre avec du charbon, il se dégagera du gaz carbonique et il restera du cuivre métallique.

$$2(CuCO^3) + C = 3CO^2 + 2Cu.$$

Dans cette expérience, il se dégage du gaz carbonique, car l'oxyde cuivrique est facilement réductible par le charbon. Il n'en est pas de même de l'o yde de potassium. Aussi le carbonate de potassium n'est-il réduit par le charbon qu'à une très-haute température avec dégagement d'oxyde de carbone.

$$K^2CO^3 + 2C = 3CO + K^2.$$

Lorsqu'on chauffe du carbonate de barium avec du charbon, il se dégagera, de même, du gaz oxyde de carbone, mais il restera un résidu d'oxyde de barium, car celui-ci est irréductible par le charbon.

$$BaCO^3 + C = 2CO + BaO.$$

Le *phosphore* décompose tous les carbonates.

Expériences. 1° Au fond d'un petit tube fermé par un bout, j'ai déposé un morceau de phosphore, puis j'y ai versé du carbonate de sodium bien desséché. Je chauffe au rouge la partie du tube qui renferme ce dernier : cela fait, si je plonge tout le fond du tube dans la flamme, le phosphore va passer en vapeur sur le carbonate incandescent. Celui-ci sera décomposé, avec formation de phosphate et dépôt de charbon. Après le refroidissement le contenu du tube sera noir.

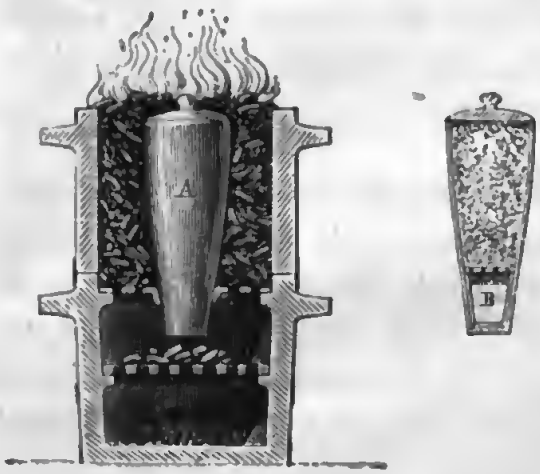


Fig. 93.

2° Au fond d'un creuset A (*fig.* 93), on a placé un petit creuset de terre B, contenant du phosphore. Au-dessus du couvercle, percé de trous, de ce dernier creuset, on a disposé des bâtons de craie qui remplissent le grand creuset. On chauffe celui-ci au rouge blanc dans un fourneau à double grille, et quand la craie est arrivée à l'incandescence on y fait arriver de la vapeur de phosphore, en plaçant quelques charbons sur la seconde grille. La craie est rapidement décomposée : il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme un mélange de phosphate et de phosphure calcique.

C'est ce mélange qui sert à la préparation de l'hydrogène phosphoré (page 168).

Caractères distinctifs. — Traités par l'acide sulfurique, les carbonates laissent dégager un gaz incolore incombustible, éteignant les corps en combustion et troublant l'eau de chaux.

CLASSIFICATION DES MÉTAUX

Nous avons étudié, dans les pages précédentes, la composition et les propriétés générales des combinaisons métalliques. Cette étude nous a révélé dans les métaux des aptitudes très-diverses, une puissance de combinaison qui est variable et qui se manifeste par le nombre plus ou moins grand d'autres atomes que ces métaux peuvent attirer. A cet égard, ces derniers présentent des différences analogues à celles que nous avons signalées pour les métalloïdes. En les comparant entre eux, on en découvre quelques-uns qui se rapprochent par la structure atomique de leurs combinaisons, et qu'on est autorisé, en conséquence, à réunir en un seul groupe. On arrive ainsi à partager les métaux en familles analogues à celles que M. Dumas a établies le premier pour les métalloïdes, et l'on voit que la composition générale des composés métalliques fournit les éléments d'une classification naturelle des métaux. Pourtant, si le principe est excellent, son application soulève des difficultés

que la science n'a pas résolues complétement. En conséquence, nous nous bornerons à quelques indications très-sommaires sur ce sujet.

Il est un certain nombre de métaux qui sont incapables de fixer plus d'un atome de chlore, de brome, d'iode. Les composés ainsi formés répondent donc, dans leur constitution atomique, aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique. Si l'on compare le chlorure de potassium ou le chlorure d'argent à l'acide chlorhydrique, on voit qu'un atome de potassium ou un atome d'argent y occupe, pour ainsi dire, la place que l'atome d'hydrogène occupe dans l'acide chlorhydrique. Les atomes du potassium et de l'argent équivalent donc à ceux de l'hydrogène, quant à leur puissance de combinaison. Les autres métaux alcalins, tels que le sodium, le lithium, sont dans le même cas, et font partie du même groupe. Leurs chlorures, bromures, iodures, qu'on a réunis dans le tableau suivant, possèdent une composition analogue.

MÉTAUX MONOATOMIQUES	CHLORURES MONOATOMIQUES	BROMURES MONOATOMIQUES	IODURES MONOATOMIQUES
	$\acute{H}Cl$	$\acute{H}Br$	$\acute{H}I$
Potassium $\acute{K}$ . . .	$\acute{K}Cl$	$\acute{K}Br$	$\acute{K}I$
Sodium $\acute{N}a$.	$\acute{N}aCl$	$\acute{N}aCl$	$\acute{N}aI$
Lithium $\acute{L}i$.	$\acute{L}iCl$	$\acute{L}iBr$	$\acute{L}iI$
Argent $\acute{A}g$.	$\acute{A}gCl$	$\acute{A}gBr$	$\acute{A}gI$

Leurs oxydes correspondent à l'eau. Ils renferment 2 atomes de métal pour 1 atome d'oxygène. Leurs sulfures correspondent à l'hydrogène sulfuré. Ils renferment 2 atomes de métal pour un atome de soufre. Des oxydes et des sulfures on peut rapprocher les hydrates et sulfhydrates qui possèdent une constitution atomique analogue.

Type H^2O		Type H^2S	
OXYDES.	HYDRATES.	MONOSULFURES.	SULFHYDRATES.
$\acute{K}^2O$	$\acute{K}HO$	$\acute{K}^2S$	$\acute{K}HS$
$\acute{N}a^2O$	$\acute{N}aHO$	$\acute{N}a^2S$	$\acute{N}aHS$
$\acute{A}g^2O$	»	$\acute{A}g^2S$	»

De même, les sels formés par ces métaux possèdent une composition semblable. Il en est ainsi pour les azotates ou les sulfates que nous prendrons pour exemples.

Acide azotique $HAzO^3$	Acide sulfurique H^2SO^4	
AZOTATES	SULFATES	SULFATES ACIDES
$\acute{K}AzO^3$	$\acute{K}^2SO^4$	$KHSO^4$
$\acute{N}aAzO^3$	$\acute{N}a^2SO^4$	$\acute{N}aHSO^4$
$\acute{A}gAzO^3$	$\acute{A}g^2SO^4$	»

On le voit, dans toutes ces combinaisons, les métaux dont il s'agit remplacent l'hydrogène atome par atome ; ils possèdent la même puissance de combinaison que ce gaz : on les qualifie de *monoatomiques*.

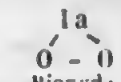
D'autres métaux manifestent une puissance de combinaison double : un atome de ces métaux est capable de remplacer 2 atomes d'hydrogène. Il peut se combiner, par conséquent, avec 2 atomes de chlore, de brome, d'iode, avec 1 atome d'oxygène, 1 atome de soufre. Dans les chlorures de ces métaux, les deux atomicités qui résident dans le métal sont satisfaites par les deux atomicités qui résident dans 2 atomes de chlore. Dans les oxydes, les deux atomicités qui résident dans un atome de métal, sont satisfaites par les 2 atomicités (unités d'affinité) qui résident dans un atome d'oxygène. On nomme ces métaux *diatomiques*. Ils sont fort nombreux, et peuvent être partagés en plusieurs groupes. Un des plus naturels comprend le barium, le strontium, le calcium, le plomb ; le tableau suivant comprend les principales combinaisons de ces métaux.

MÉTAUX DIATOMIQUES	CHLORURES	OXYDES	AZOTATES	SULFATES
	$2HCl$	H^2O	$2HAzO^3$	H^2SO^4
Barium. . . $\overset{\prime\prime}{Ba}$	$\overset{\prime\prime}{Ba}Cl^2$	$\overset{\prime\prime}{Ba}O$	$\overset{\prime\prime}{Ba}(AzO^3)^2$	$\overset{\prime\prime}{Ba}SO^4$
Strontium. . $\overset{\prime\prime}{Sr}$	$\overset{\prime\prime}{Sr}Cl^2$	$\overset{\prime\prime}{Sr}O$	$\overset{\prime\prime}{Sr}(AzO^3)^2$	$\overset{\prime\prime}{Sr}SO^4$
Calcium. . . $\overset{\prime\prime}{Ca}$	$\overset{\prime\prime}{Ca}Cl^2$	$\overset{\prime\prime}{Ca}O$	$\overset{\prime\prime}{Ca}(AzO^3)^2$	$\overset{\prime\prime}{Ca}SO^4$
Plomb. . . $\overset{\prime\prime}{Pb}$	$\overset{\prime\prime}{Pb}Cl^2$	$\overset{\prime\prime}{Pb}O$	$\overset{\prime\prime}{Pb}(AzO^3)^2$	$\overset{\prime\prime}{Pb}SO^4$

On sait que les métaux de ce groupe forment avec l'oxygène, non-seulement des protoxydes $\overset{\prime\prime}{R}O$, mais aussi des bioxydes RO^2. Ils sont donc capables de former deux oxydes, tandis qu'ils ne donnent qu'un seul chlorure $\overset{\prime\prime}{R}Cl^2$. Ainsi le barium forme un protoxyde BaO, un bioxyde de BaO^2, un bichlorure $BaCl^2$. On ne connaît pas un tétrachlorure de barium : il n'est donc pas probable que le barium puisse jouer le rôle d'un métal tétratomique. Comment se fait-il que ce métal parvienne à fixer, dans le bioxyde, 2 atomes d'oxygène, alors qu'il est incapable de se combiner avec 4 atomes de chlore qui équivalent à 2 atomes d'oxygène; en d'autres termes, quel est le rôle qu'il joue dans le bioxyde qui semble correspondre au tétrachlorure. On peut admettre qu'il est diatomique dans le bioxyde comme dans le protoxyde, et que la constitution de BaO^2 est analogue à celle du peroxyde d'hydrogène que nous avons indiquée p. 224. Les deux atomes d'oxygène perdent deux atomicités en se soudant entre eux; ils en gardent 2 pour fixer le barium diatomique. Ainsi, dans le protoxyde de barium O est soudé au barium par ses 2 atomicités; dans le bioxyde 2O sont unis au métal chacun par une atomicité. Si, conformément à nos conventions, nous marquons par un trait d'union l'échange de 2 atomicités, nous pourrons représenter de la manière suivante les rapports des atomes dans les protoxydes et dans les bioxydes dont il s'agit.

$Ba = O$

Protoxyde de barium.



Bioxyde de barium.

Tels sont les raisonnements à l'aide desquels, la théorie parvient à fixer les rapports entre les atomes dans un corps donné.

Mais poursuivons la comparaison entre les métaux qu'on peut qualifier de diatomiques.

Le magnésium, radical de la magnésie, se rattache au calcium, et constitue, en quelque sorte, le noyau d'une série qu'on nomme magnésienne. Cette série comprend le magnésium, le zinc, le cobalt, le nickel. Le manganèse et le fer d'un côté, et d'un autre côté le cuivre, s'y rattachent par quelques traits de ressemblance. Dans leurs combinaisons les plus stables, et généralement les plus importantes, ces métaux jouent le rôle d'éléments diatomiques. Tous forment des bichlorures $\overset{\prime\prime}{R}Cl^2$, des oxydes $\overset{\prime\prime}{R}O$. Mais, par d'autres combinaisons, le manganèse et le fer s'éloignent des autres métaux de ce groupe, pour se rapprocher du chrome et de l'aluminium. Le cuivre, qui tient au magnésium par la série des combinaisons cuivriques, se rapproche du mercure par la série des combinaisons cuivreuses.

Le bismuth (qu'on peut ranger à côté de l'antimoine) et l'or sont des métaux *triatomiques*, dans leurs combinaisons les plus importantes. Ils forment des chlorures $\overset{\prime\prime\prime}{Bi}Cl^3$, $\overset{\prime\prime\prime}{Au}Cl^3$.

Il existe un groupe de métaux qu'on peut qualifier de *tétratomiques*, parce qu'ils manifestent 4 atomicités dans leurs principaux composés. Ce sont l'étain, le titane, auxquels on peut rattacher le zirconium. Ils forment des chlorures $\overset{\text{IV}}{R}Cl^4$, et des anhydrides $\overset{\text{IV}}{R}O^2$. Dans le chlorure stannique $SnCl^4$, l'étain se montre saturé de chlore. Il n'en peut fixer plus de 4 atomes : il est tétratomique dans cette combinaison saturée. Mais il peut se contenter de 2 atomes de chlore, formant ainsi le chlorure stanneux $SnCl^2$. Il n'y est point saturé de chlore, car le bichlorure peut encore en fixer deux atomes. Dans le bichlorure, l'étain ne manifeste que deux affinités.

De même, le chlorure ferreux $FeCl^2$ peut absorber du chlore pour former du chlorure ferrique. Ce dernier renferme 2 atomes de fer et 6 atomes de chlore. Ces deux atomes de fer existent

dans toutes les combinaisons ferriques. Ils sont en possession de 6 atomicités, car ils sont unis dans le chlorure ferrique à 6 atomes de chlore. Ils constituent un couple hexatomique.

Les combinaisons manganiques, chromiques, aluminiques, possèdent la même constitution que les combinaisons ferriques.

COMBINAISONS	CHLORURES	OXYDES	SULFATES
Ferriques.	Fe^2Cl^6	Fe^2O^3	$Fe^2(SO^4)^3$
Manganiques.	Mn^2Cl^6	Mn^2O^3	$Mn^2(SO^4)^3$
Chromiques..	Cr^2Cl^6	Cr^2O^3	$Cr^2(SO^4)^3$
Aluminiques.	Al^2Cl^6	Al^2O^3	$Al^2(SO^4)^3$

Le tableau suivant donne un aperçu de la constitution des principales combinaisons métalliques. Les métaux que nous avons choisis pour exemples sont d'atomicité diverse. Remarquons qu'on a désigné sous le nom de ferricum le couple de 2 atomes de fer, qui existe dans les combinaisons ferriques.

MÉTAUX	CHLORURES	OXYDES	AZOTATES	SULFATES
Métal monoatomique potassium $\overset{\prime}{K}$	$\overset{\prime}{K}Cl$	$\overset{\prime}{K}^2O$	$\overset{\prime}{K}AzO^3$	$\overset{\prime}{K}^2SO^4$
Métal diatomique barium . . . $\overset{\prime\prime}{Ba}$	$\overset{\prime}{B}aCl^2$	$\overset{\prime\prime}{B}aO$	$\overset{\prime\prime}{B}a(AzO^3)^2$	$\overset{\prime\prime}{B}aSO^4$
Métal triatomique bismuth. . . $\overset{\prime\prime\prime}{Bi}$	$\overset{\prime\prime\prime}{B}iCl^3$	$\overset{\prime\prime\prime}{B}i^2O^3$	$\overset{\prime\prime\prime}{B}i(AzO^3)^3$	$\overset{\prime\prime\prime}{B}i^2(SO^4)^3$
Métal tétratomique étain. . . . $\overset{IV}{Sn}$	$\overset{IV}{Sn}Cl^4$	$\overset{IV}{Sn}O^2$	»	»
Métal hexatomique ferricum . $[\overset{VI}{Fe^2}]$	$[\overset{VI}{Fe}]^2Cl^6$	$[\overset{VI}{Fe^2}]O^3$	$[\overset{VI}{Fe^2}](AzO^3)^6$	$[\overset{VI}{Fe^2}](SO^4)^3$

Telles sont les données que la théorie de l'atomicité fournit à la classification des métaux.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction. 1
Proportions définies, équivalents. 17
Proportions multiples. 23
Hypothèse des atomes. 24
Lois de Gay-Lussac. Théorie atomique. 26
Loi des chaleurs spécifiques. . . 34
Nomenclature et notation chimiques. 36
Corps oxygénés binaires. 39
Acides hydratés et hydrates métalliques. 41
Sels. 43
Nomenclature des composés non oxygénés. 46
Alliages et amalgames. 48
Hydrogène. 48
Oxygène. 54
Air atmosphérique. 59
Eau. 68
Eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène. 83
Ozone, ou peroxyde d'oxygène. . 86
Soufre. 89
Acide sulfhydrique, ou hydrogène sulfuré. 93
Bisulfure d'hydrogène. 98
Anhydride sulfureux, ou acide sulfureux anhydre. 99
Anhydride sulfurique, ou acide sulfurique anhydre. 102
Acide sulfurique. 103
Acide sulfurique fumant. 111
Acide hyposulfureux ou sulfosulfurique. 111
Acide hyposulfurique. 112
Chlore. 112
Acide chlorhydrique. 116
Composés oxygénés du chlore. . 123
Anhydride et acide hypochloreux. 123
Anhydride chloreux. 125
Peroxyde de chlore. 126
Acide chlorique. 128
Acide perchlorique. 128
Chlorures de soufre. 129
Brome. 130
Acide bromhydrique. 131
Iode. 133
Acide iodhydrique. 135
Acide iodique. 138
Acide fluorhydrique. 140
Azote. 141
Ammoniaque. 142
Chlorhydrate d'ammoniaque. . . 150
Azotate d'ammoniaque. 150
Sulfhydrate d'ammoniaque. . . . 151
Composés oxygénés de l'azote. . 151
Protoxyde d'azote ou oxyde azoteux. 151
Bioxyde d'azote, ou oxyde azotique. 153
Anhydride azoteux. 155
Peroxyde d'azote ou vapeur nitreuse. 155

Acide azotique. 158
Anhydride azotique. 162
Phosphore. 162
Hydrogène phosphoré. 167
Combinaisons du phosphore avec le chlore. 169
Composés oxygénés du phosphore. 171
Acide hypophosphoreux. 171
Acide phosphoreux 172
Anhydride phosphorique. 173
Acide phosphorique. 173
Acide pyrophosphorique. 174
Acide métaphosphorique. 174
Arsenic. 175
Hydrogène arsénié. 174
Acide arsénieux anhydre ou anhydride arsénieux. 177
Acide arsénique. 180
Composés sulfurés de l'arsenic. . 182
Antimoine. 183
Combinaisons de l'antimoine avec le chlore. 185
Composés oxygénés de l'antimoine. 186
Oxyde d'antimoine. 186
Antimoniate d'antimoine. 187
Anhydride et acides antimoniques 187
Sulfures d'antimoine. 189
Bore. 192
Acide borique. 192
Silicium. 193
Anhydride et acides siliciques. . 194
Carbone. 195
Combinaisons du carbone avec l'oxygène 202
Oxyde de carbone. 202
Anhydride carbonique (acide carbonique). 203
Sulfure de carbone. 211
Combinaisons du carbone avec l'hydrogène. 212
Notions générales sur les métalloïdes. Théorie de l'atomicité. . 217
Métaux. 226
Alliages. 233
Oxydes et hydrates métalliques. . 233
Sulfures métalliques. 244
Chlorures. 245
Sels. 250
Lois de Berthollet. 267
Azotates. 273
Sulfates. 276
Carbonates. 278
Classification des métaux. . . . 281

ERRATA

Page 84, dans l'équation *au lieu de* PbS (Sulfate de plomb.) *lisez* PbS (Sulfure de plomb.)

Page 191, dans le tableau, *au lieu de* H^3PhO^5 (Acide phosphoreux.) *lisez* H^3PhO^3 (Acide phosphoreux.)

Page 242, première équation, *au lieu de*
$2CuO + S^2 = CuS + SO^2$ *lisez* $2CuO + 3S = 2CuS + SO^2$.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

VICTOR MASSON ET FILS, A PARIS

ENSEIGNEMENT SCIENTIFIQUE

CHIMIE, PHYSIQUE, MÉCANIQUE

LE BACCALAURÉAT ÈS SCIENCES. — Résumé des connaissances qui font l'objet de cet examen, par MM. les professeurs J. Brisbarre, E. Burat, A. Milne Edwards, Em. Fernet, O. Greard, E. Levasseur, E. Mailduit, A. Tissot, L. Troost, Ch. Vacquant. 3 forts volumes in-18, de 2700 pages, avec 1773 figures dans le texte. . . . . 25 fr.

ON PEUT AVOIR SÉPARÉMENT

Histoire, 375 pag., avec fig. 3 fr. 50
Géographie, 175 pages. . 1 fr. 75
Philosophie, 100 pages. . 1 fr. 50
Littérature, 110 pages. . 1 fr. 25
Arithmétique, 107 pages. 1 fr. 20
Géométrie, 206 p., avec fig. 2 fr. »
Algèbre, 132 p., avec fig. 1 fr. 40
Trigonométrie, Applications à la géométrie, 106 pages, avec figures. . . . . 1 fr. 20
Mécanique, 195 p., avec fig. 2 fr.
Cosmographie, 148 pages, avec figures. . . . . 1 fr. 60
Physique, Chimie, Histoire naturelle, ensemble 1 vol. de 1000 pages, avec 854 fig. . . . . 8 fr. »

TRAITÉ DE CHIMIE GÉNÉRALE, analytique, industrielle et agricole, par MM. Pelouze et Fremy, membres de l'Institut. 3e édition, entièrement refondue, avec nombreuses figures dans le texte. Cette troisième édition comprend 6 volumes grand in-8 compactes, dont l'un publié en deux parties destinées à être reliées séparément. . . . . 100 fr.

PREMIERS ÉLÉMENTS DE CHIMIE, par Regnault, de l'Institut, etc. 4e édit. 1 vol. in-18 avec fig. . 5 fr.

TRAITÉ DE PHYSIQUE ÉLÉMENTAIRE, suivi de problèmes, par Ch. Drion et Em. Fernet. 2e édition. 1 vol. gr. in-18, avec 675 fig. . 7 fr.

ABRÉGÉ DE CHIMIE, par Pelouze et Fremy. 4e édition. 3 vol. in-18, avec 174 fig. dans le texte. . . 5 fr.

COURS ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE, par Regnault. 5e édition. 4 vol. grand in-18, avec 2 pl. en taille-douce et 689 fig. dans le texte . . 20 fr.

NOTIONS GÉNÉRALES DE CHIMIE, par MM. Pelouze et Fremy. 1 vol. in-8, avec un atlas de 24 planches en couleur. . . . . 10 fr.

Le même ouvrage, édition classique, avec les 24 planches en noir. 5 fr.

PRÉCIS D'ANALYSE QUALITATIVE, par MM. Gerhardt et Chancel. 2e édit. 1 vol. grand in-18, avec fig. dans le texte. . . . 7 fr. 50

PRÉCIS D'ANALYSE QUANTITATIVE, par MM. Gerhardt et Chancel. 2e édit. 1 vol. grand in-18, avec fig. dans le texte . . . . 7 fr. 50

COURS ÉLÉMENTAIRE DE MÉCANIQUE, par M. Delaunay. 5e édition, conforme au nouveau programme. 1 vol. gr. in-18, avec 540 fig. . 8 fr.

COURS ÉLÉMENTAIRE D'ASTRONOMIE, par M. Delaunay. 4e édit. 1 vol. in-18, avec 389 fig. . 7 fr. 50

HISTOIRE NATURELLE

CAHIERS D'HISTOIRE NATURELLE, par MM. Milne Edwards et Achille Comte.

Zoologie, avec 15 pl. 2 fr.
Botanique, avec 9 pl. . 2 fr.
Géologie, avec 5 cartes 2 fr.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES DE ZOOLOGIE, par M. Milne Edwards. in-18, avec 352 fig. . . . . 3 fr.

ÉLÉMENTS DE BOTANIQUE, par M. Payen, membre de l'Institut. 1 vol. grand in-18 avec 654 fig. 5 fr.

COURS ÉLÉMENTAIRE D'HISTOIRE NATURELLE adopté par le Conseil supérieur de l'instruction publique et approuvé par Mgr l'Archevêque de Paris. 5 vol. gr. in-18.

Zoologie, par M. Milne Edwards. 8e édit. 1858, avec 477 fig. 6 fr.
Botanique, par M. A. de Jussieu. 8e édit. 1858, avec 608 fig. . 6 fr.
Minéralogie et Géologie, par M. Beudant. 7e édit. 1857, avec fig. 6 fr.

STRUCTURE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES, démontrées à l'aide de figures colorées, découpées, superposées, par Achille Comte. 1 vol. grand in-18, avec 8 pl. grav. en taille-douce et fig. intercalées dans le texte. 4 fr. 50

PARIS. — IMP. SIMON RÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

PAR

M. AD. WURTZ

MEMBRE DE L'INSTITUT

DOYEN ET PROFESSEUR DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE, ETC., ETC.

DEUXIÈME FASCICULE

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

MDCCCLXVIII

11. 8-(20 13 68

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

Digitized by Google

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE MÉDICALE, comprenant quelques notions de toxicologie, et les principales applications de la chimie à la physiologie, à la pathologie, à la pharmacie et à l'hygiène.

I. Chimie inorganique. 1 vol. in-8 avec figures. . . . 8 fr.
II. Chimie organique. 1 vol. in-8 avec figures. . . . . 8 fr.

LEÇONS DE PHILOSOPHIE CHIMIQUE 1 vol. in-8, *épuisé*.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

Digitized by Google

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

DE

CHIMIE MODERNE

PAR

M. AD. WURTZ

MEMBRE DE L'INSTITUT

DOYEN ET PROFESSEUR DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

MEMBRE DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE, ETC., ETC.

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1867-68

Tous droits réservés.

Digitized by Google

POTASSIUM

Découvert par H. Davy en 1807.

Voici, sous la forme globulaire, une substance grise, molle, que l'ongle entame facilement. Elle est terne extérieurement; mais, au moment où on la coupe avec des ciseaux, elle montre une surface brillante. Ce corps est le métal potassium, radical de la potasse.

Expérience. J'en jette un fragment sur l'eau, il rougit aussitôt et tournoie à la surface du liquide en brûlant avec une flamme violette. Finalement, il disparaît en faisant entendre une petite explosion.

Ce brillant phénomène de combustion est dû à l'énergie avec laquelle le potassium décompose l'eau.

$$H^2O + K = KHO + H.$$

L'hydrogène mis en liberté s'enflamme au contact du métal incandescent. L'hydrate de potassium formé se dissout dans l'eau à la fin de l'expérience, mais sa température étant très-élevée au moment de la dissolution, et sa combinaison avec l'eau dégageant encore de la chaleur, il en résulte une formation subite de vapeur d'eau qui donne lieu à une petite explosion.

Préparation et propriétés. — On prépare aujourd'hui le potassium en décomposant son carbonate par le charbon à une très-haute température.

$$\underset{\text{Carbonate de potassium.}}{K^2CO^3} + 2C = \underset{\text{Oxyde de carbone.}}{3CO} + K^2$$

On calcine le mélange au rouge blanc dans une bouteille en fer, et on reçoit les vapeurs dans un récipient en cuivre. Le potassium s'y condense en globules ou en masses irrégulières encore

imprégnées de charbon et d'une substance noire. Pour le purifier, on le distille dans une cornue de fer et on le recueille dans un récipient en cuivre rempli d'huile de naphte.

La préparation du potassium est une opération dangereuse. Elle donne lieu à la formation de divers produits accessoires, parmi lesquels il faut signaler une substance noire qui fait quelquefois explosion spontanément au contact de l'air.

Le potassium fond à 62°,5 (Bunsen). A la température rouge, il entre en ébullition. Sa vapeur est verte. Exposé à l'air, il en attire l'oxygène avec avidité en même temps qu'il décompose la vapeur aqueuse. A une température peu élevée, il s'enflamme et se convertit en oxyde.

OXYDES DE POTASSIUM

Le *protoxyde de potassium* K^2O se forme lorsqu'on abandonne des morceaux minces de potassium à l'air sec, ou lorsqu'on chauffe de l'hydrate de potassium avec du potassium.

$$KHO + K = K^2O + H$$

C'est une substance d'un blanc grisâtre qui s'unit à l'eau avec une énergie extrême en formant de l'hydrate de potassium.

$$K^2O + H^2O = 2KHO$$

Il se forme un tétroxyde de potassium K^2O^4 lorsqu'on chauffe du potassium dans un excès d'oxygène.

Ces oxydes sont peu importants.

HYDRATE DE POTASSIUM OU POTASSE CAUSTIQUE

KHO

Pour préparer ce corps important, on fait bouillir 1 partie de carbonate de potassium avec 12 parties d'eau, et on ajoute peu à peu à la liqueur bouillante un lait de chaux, c'est-à-dire de la

chaux éteinte délayée dans l'eau. La chaux s'empare de l'acide carbonique pour former du carbonate insoluble et la potasse reste en dissolution. La décomposition terminée, on laisse reposer la liqueur, puis on la tire à clair et on l'évapore rapidement. On fond le résidu dans une bassine en argent, et on le coule soit sur des tables de pierre, soit dans des moules métalliques qu'on nomme *lingotières*.

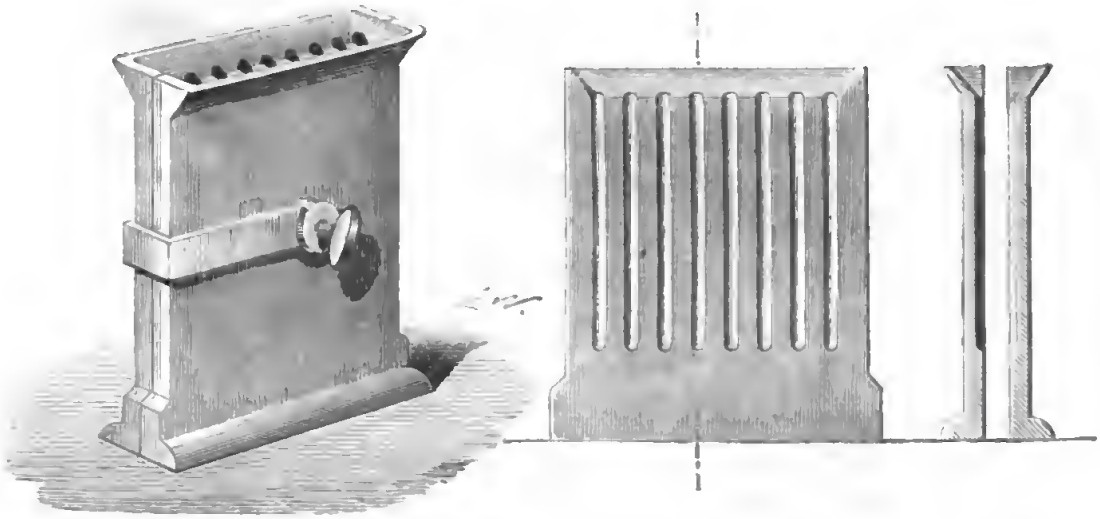


Fig. 91.

Ce produit porte le nom de *potasse à la chaux*. Il est impur. On le débarrasse de la chaux et des sels de potassium qu'il peut renfermer, notamment du carbonate qui se forme de nouveau pendant l'évaporation, en le traitant par l'alcool qui dissout la potasse. On décante la solution alcoolique, et, après avoir chassé l'alcool par la distillation, on évapore à siccité dans une bassine en argent et on fond le résidu. On obtient ainsi la *potasse à l'alcool*.

La potasse caustique récemment fondue se présente en fragments blancs, opaques, à cassure cristalline. Elle fond au rouge et n'est point décomposée par la chaleur. Exposée au contact de l'air, elle en attire l'humidité et l'acide carbonique et tombe en déliquescence. Elle est très-soluble dans l'eau et s'y dissout avec dégagement de chaleur. On connaît un hydrate $KHO + 2H^2O$

qui se dépose en cristaux du sein d'une solution chaude et très-concentrée.

La potasse possède une causticité extrême. Mise en contact avec la peau, elle la ramollit et la détruit. C'est sur cette propriété que se fonde son emploi en chirurgie, comme *pierre à cautère.*

IODURE DE POTASSIUM

KI

Voici un corps très-important par l'usage qu'on en fait en médecine. On l'obtient en ajoutant de l'iode en poudre à de la potasse caustique jusqu'à ce qu'elle soit complétement neutralisée. Il se forme de l'iodure et de l'iodate de potassium. Ce dernier se précipite. On évapore le tout à siccité et on porte le résidu au rouge pour convertir l'iodate en iodure. En reprenant la masse par l'eau bouillante et en concentrant la solution, on obtient par le refroidissement de beaux cristaux cubiques d'iodure de potassium.

Ces cristaux sont anhydres, opaques. L'iodure de potassium fond au rouge sans décomposition. Sa saveur est salée et âcre. 100 parties d'eau en dissolvent 143 p. à 18°.

Expériences. 1° J'ajoute à une solution d'iodure de potassium de l'iode en poudre. Celui-ci se dissout en abondance en formant une liqueur d'un brun foncé. C'est l'iodure ioduré de potassium.

2° J'y verse de l'acide azotique. Il se forme immédiatement un dépôt d'iode en même temps qu'il se dégage des vapeurs rouges, si la solution est concentrée.

$$KI + 2HAzO^3 = KAzO^3 + H^2O + AzO^2 + I$$

Cette décomposition de l'iodure de potassium s'effectue au sein de liqueurs très-étendues. Elle peut servir à déceler les plus petites traces de ce sel si l'on ajoute préalablement à la liqueur

une décoction d'amidon; on observe alors une coloration bleue (page 134).

AZOTATE DE POTASSIUM

$KAzO^3$

Ce sel important, anciennement connu sous le nom de *nitre* ou *salpêtre*, s'effleurit à la surface du sol dans certaines contrées tropicales, particulièrement dans l'Inde. Pour l'obtenir, il suffit de lessiver les terres qui en sont imprégnées et d'évaporer la solution.

Il est moins abondant dans nos climats. Il prend naissance partout où des substances organiques azotées se décomposent en présence de la potasse. Ainsi, il existe en petite quantité dans le sol de nos caves, dans les murs humides, dans les matériaux provenant des démolitions. Il est mélangé avec une certaine quantité d'azotate de sodium et avec un grand excès d'azotates de calcium et de magnésium. Autrefois les salpêtriers lessivaient ces matériaux pour se procurer le nitre, et transformaient en azotate de potassium tous les azotates contenus dans la lessive. Dans les temps où le nitre était rare en France, on avait même soin d'en provoquer la formation dans les *nitrières artificielles*. On abandonnait au contact de l'air, et l'on arrosait fréquemment avec des urines ou des eaux de fumier, des mélanges de matières animales et de cendres de bois additionnées de chaux. Aujourd'hui, une partie de l'azotate de potassium employée dans les arts est obtenue par double décomposition avec l'azotate de sodium du Chili et le chlorure de potassium. Le mélange des solutions saturées et bouillantes laisse déposer du chlorure de sodium qu'on sépare. Par le refroidissement, l'azotate de potassium se dépose.

Ce sel cristallise en longs prismes à 6 pans, terminés par des pointements à 6 faces. Le plus souvent ces cristaux sont cannelés ou striés. Ils possèdent une saveur fraîche et un peu amère.

L'azotate de potassium fond vers 350°. A une température

plus élevée, il laisse dégager de l'oxygène et se convertit en azotite $OKAzO^2$, qui se décompose à son tour à une forte chaleur rouge.

L'azotate de potassium est très-soluble dans l'eau chaude : 100 parties d'eau qui n'en dissolvent que 13,32 parties à 0°, et que 29,0 parties à 18°, en prennent 236 parties à 97° et 246 parties à 100°.

La facilité avec laquelle l'azotate de potassium perd son oxygène (il en contient presque la moitié de son poids) le rend apte à oxyder une foule de corps.

Expériences. Sur un charbon ardent, je projette une petite quantité de sel pulvérisé ; il fond et se décompose en activant la combustion du charbon au point de contact ; on dit que l'azotate de potassium fuse sur les charbons ardents. Il se convertit alors en carbonate.

La poudre à canon est un mélange intime de nitre, de charbon et de soufre. Tout le monde sait que la combustion de cette poudre est instantanée et donne lieu à la formation subite de produits gazeux. On peut exprimer cette décomposition d'une manière générale en disant que le charbon se porte sur l'oxygène du nitre pour former des gaz carbonique et oxyde de carbone, que l'azote devient libre, et que le soufre s'unit au potassium pour former du sulfure. Le mélange portant dans son sein tout l'oxygène qui doit effectuer la combustion, il en résulte que celle-ci peut s'accomplir dans un espace limité et clos. On comprend donc que la puissance explosive de la poudre soit due à l'évolution subite d'une masse de gaz dont le volume est augmenté par l'élévation de la température.

CHLORATE DE POTASSIUM

$KClO^3$

Ce sel prend naissance, en même temps que le chlorure, par l'action du chlore sur une solution concentrée de potasse ou de carbonate de potassium

$$6Cl + 6KHO = KClO^3 + 5KCl + 3H^2O$$

moins soluble que le chlorure, il se dépose, en grande partie, du sein de la liqueur saturée de chlore. On le purifie par de nouvelles cristallisations.

Le chlorate de potassium se présente en lames rhomboïdales, incolores. Lorsqu'ils sont minces, ces cristaux offrent des reflets irisés. Ils fondent à 400°. A une température plus élevée, le chlorate de potassium se décompose en oxygène, chlorure et perchlorate de potassium, lequel se décompose à son tour lorsqu'on chauffe davantage.

$$2KClO^3 = KCl + KClO^4 + O^2$$
$$KClO^4 = KCl + O^4$$

Le chlorate de potassium fuse sur les charbons. Mêlé avec du soufre, il détone par le choc ; la détonation est plus forte lorsqu'on remplace le soufre par le phosphore.

CARBONATES DE POTASSIUM

Le carbonate neutre K^2CO^3 existe dans le produit que le commerce livre sous le nom de potasse et qui est importé en grandes quantités de Russie et d'Amérique. On l'obtient, dans ces contrées, en lessivant (épuisant par l'eau) les cendres du bois, évaporant la lessive à siccité, et calcinant le résidu à l'air. Le carbonate ainsi obtenu est mêlé à d'autres sels de potasse, notamment à du chlorure et à du sulfate.

Pour obtenir le carbonate pur, on calcine au rouge le tartre ou tartrate acide de potassium (voir plus loin). On obtient ainsi une masse noire qui cède à l'eau du carbonate de potassium. On évapore cette solution.

Lorsqu'on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution concentrée de carbonate de potassium, ce gaz est absorbé et il se forme des cristaux qui constituent un carbonate acide de potassium, ordinairement nommé bicarbonate de potasse. Ce sel renferme $KHCO^3$.

Il représente, en quelque sorte, l'acide carbonique hydraté dont un atome d'hydrogène a été remplacé par un atome de potassium.

$CO^2 + H^2O = H^2CO^3$ Acide carbonique hydraté (hypothétique).
$CO^2 + KHO = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO^3$ Carbonate monopotassique.
$CO^2 + K^2O = K^2CO^3$ Carbonate dipotassique.

Caractères des sels de potassium. — Ils communiquent aux flammes une teinte violette. Leurs solutions ne sont précipitées ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, ni par le carbonate de sodium.

L'acide perchlorique y fait naître un précipité blanc de perchlorate.

Le chlorure de platine y produit un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium $2KCl, PtCl^4$.

L'acide hydrofluosilique (page 194) y forme un précipité blanc, gélatineux, qui constitue un fluosilicate de potassium.

SODIUM

Découvert par Humphry-Davy, preparé en grand et étudié par M. H. Saint-Claire Deville.

On prépare le sodium en décomposant le carbonate par le charbon. M. H. Sainte-Claire Deville prescrit d'ajouter une petite quantité de craie à ce mélange dans le but de le rendre infusible. L'opération s'exécute dans de grands cylindres en fonte, entourés d'un lut réfractaire et qu'on porte à une très-haute température. La vapeur est reçue dans des récipients aplatis où elle se condense et d'où le sodium liquide s'écoule dans un vase.

Ce métal est mou à la température ordinaire. Il est doué d'un éclat argentin. Il fond à 90°,6 et distille au rouge. Il est bien moins avide d'oxygène que le potassium. Aussi peut-on le fondre à l'air sans qu'il prenne feu. Projeté à la surface de l'eau, il fond et tournoie à la surface du liquide en faisant entendre un bruis-

sement. L'eau est décomposée avec dégagement d'hydrogène et formation d'hydrate de sodium. La réaction est analogue à celle du potassium sur l'eau (page 287); elle est moins énergique, mais elle se termine souvent par une explosion.

Lorsqu'on le projette sur de l'eau chaude ou sur de l'eau épaissie avec de l'amidon ou de la gomme et dont la consistance l'empêche de tourner rapidement, le globule de sodium s'échauffe assez pour mettre le feu à l'hydrogène qui brûle alors avec une flamme jaune.

Les composés du sodium sont très-répandus dans la nature. Ils offrent, en général, une grande analogie avec les composés correspondants du potassium.

On connaît deux oxydes de sodium, un protoxyde Na^2O et un bioxyde Na^2O^2. L'hydrate de sodium $HNaO$ est souvent employé dans les laboratoires et dans les arts sous le nom de *soude caustique*. On le prépare en décomposant le carbonate sodique, en solution étendue et bouillante, par un lait de chaux, selon le procédé qui a été indiqué pour la potasse caustique (page 289). Il se présente en fragments blancs qui, exposés à l'air, en attirent l'humidité et l'acide carbonique, et finissent par se transformer en une masse sèche de carbonate. La soude est très-soluble dans l'eau et très-caustique.

CHLORURE DE SODIUM

NaCl

Ce corps est le sel commun ou sel marin. Il est très-répandu dans la nature. On le rencontre à l'état solide sous forme de sel gemme, dont il existe des dépôts considérables dans divers pays, en Angleterre, dans le Cheshire; en Gallicie, près de Wielizka; en France, en Espagne, etc. Les belles mines de sel gemme de Dieuze (Meurthe) ont été inondées récemment.

Les eaux de la mer renferment une forte proportion de chlorure de sodium. Ce sel existe, en outre, dans un grand nombre

d'eaux minérales dont il constitue l'élément le plus abondant (page 82).

En France, la plus grande partie du sel livré à la consommation provient de l'évaporation de l'eau de mer dans les *marais salants* des côtes de l'Océan, et surtout dans les *salins* du Midi. Ce sont de vastes bassins où l'on amène l'eau de la mer. Elle forme une nappe peu profonde, sans cesse balayée par les vents chauds de l'été. Elle se concentre ainsi, et cette concentration est favorisée par le mouvement qu'on leur fait subir, car on les dirige sans cesse d'un bassin ou d'un compartiment dans un autre, jusqu'à ce qu'elles arrivent enfin dans les *aires* ou dans les *tables sonnantes* où elles laissent déposer le sel. Les eaux mères, qu'on sépare du sel, renferment, indépendamment d'un excès de chlorure de sodium, du sulfate de magnésium et des sels de potassium. En les exposant à une basse température, on en retire du sulfate de sodium qui se forme, par double décomposition, entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésium. Les nouvelles eaux mères laissent déposer d'abord du sulfate double de potassium et de magnésium, puis du chlorure double de magnésium et de potassium. (Balard.) C'est dans ces dernières eaux mères que M. Balard a découvert le brome en 1826.

On obtient du chlorure de sodium par l'évaporation des sources salées. Cette évaporation se pratique dans de vastes chaudières en tôle. Le sel marin se dépose en cristaux du sein de la liqueur chaude.

Dans quelques localités où les eaux ne sont pas chargées d'une proportion suffisante de sel, on leur fait subir une concentration peu coûteuse par l'évaporation spontanée dans des *bâtiments de graduation*. Ce sont d'immenses files rectangulaires de fagots, orientés suivant la direction des vents régnants, et du haut desquelles on fait continuellement tomber l'eau salée. Celle-ci ruisselle le long des fagots, se divise, s'étale en nappes minces et présente ainsi une large surface à l'air libre. Ce sont là de bonnes conditions pour une évaporation rapide. On achève la concentration à feu nu dans de grandes chaudières en tôle forte.

Le chlorure de sodium cristallise en cubes du sein de sa solution aqueuse. Généralement ces cristaux sont petits, et un grand nombre d'individus se trouvent soudés et disposés symétriquement de manière à former des pyramides creuses qu'on nomme *trémies*. Ces cristaux sont anhydres, mais renferment une petite quantité d'eau interposée. Lorsqu'on les chauffe, il décrépitent, cette eau étant vaporisée et la vapeur séparant brusquement les cristaux. Au rouge, le chlorure de sodium fond et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Il est très-soluble dans l'eau, et sa solubilité n'augmente pas avec la température. D'après Gay-Lussac,

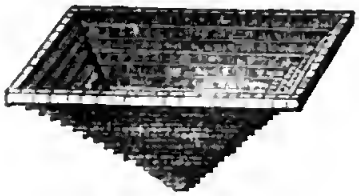


Fig. 95.

1 partie de sel marin se dissout dans		2,78	parties d'eau à	14°
—	—	2,7	—	60°
—	—	2,48	—	109°7

La solution saturée bout à 109°,7; sa densité est de 1,205 à 8°.

SULFATE DE SODIUM

Na^2SO^4

On l'obtient dans les arts en décomposant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique (page 117). Depuis quelques années, on en fabrique de grandes quantités en soumettant à un refroidissement intense les eaux mères des marais salants (p. 296). Le sulfate de sodium se dépose du sein de l'eau en prismes à 4 pans renfermant 10 molécules d'eau de cristallisation; ces cristaux s'effleurissent à l'air. Ils possèdent une saveur amère, désagréable; ils sont très-solubles dans l'eau et présentent un maximum de solubilité à 33°.

Il existe un sulfate acide de sodium

$$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO^4$$

CARBONATE DE SODIUM

Na^2CO^3

Ce sel important, connu sous le nom de soude ou de sel de soude, est préparé industriellement sur une immense échelle. On l'emploie dans les arts pour la fabrication du savon, du verre, pour le blanchiment et pour d'autres usages. On l'a d'abord retiré des cendres des fucus et varechs, qui fournissaient autrefois la *soude d'Alicante*. Aujourd'hui on le fabrique avec le chlorure de sodium, et cette fabrication se décompose en deux opérations distinctes : 1° transformation du chlorure de sodium en sulfate par l'acide sulfurique.

2° Transformation du sulfate de sodium en carbonate par calcination avec un mélange de craie et de charbon. Cette dernière opération est exécutée dans des fours à réverbère dont la voûte très-surbaissée est léchée par la flamme du combustible.

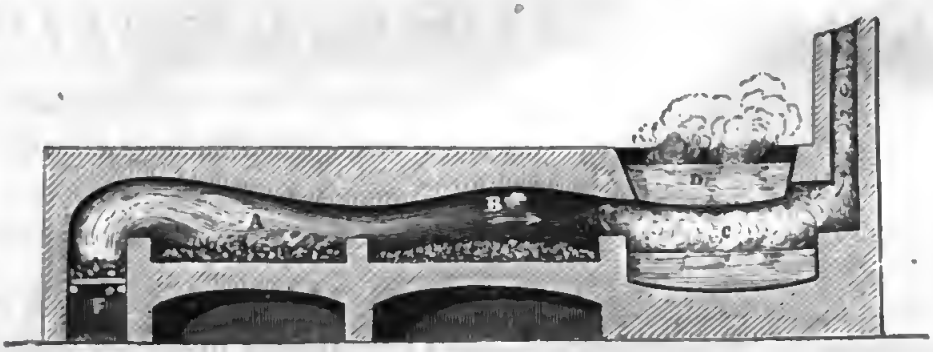


Fig. 96.

Un mélange de 1000 p. sulfate de sodium, de 1040p. de craie et de 580 p. de charbon est introduit d'abord dans le compartiment B de ce four où il se sèche. On le fait passer ensuite dans le compartiment A où la température est très-élevée. Là le sulfate de sodium est réduit par le charbon en sulfure. Ce dernier réagissant sur la craie, il se forme du carbonate de sodium et du sulfure de calcium. Lorsque la masse incandescente est devenue pâteuse on la retire du four, on la réduit en poudre et on la soumet à un lessivage méthodique. L'eau dissout le car-

bonate de sodium et laisse à l'état insoluble le sulfure de calcium, qui reste mélangé avec la chaux provenant de la décomposition de l'excès de craie (Scheurer-Kestner). On concentre les lessives dans les chaudières D, chauffées par la chaleur perdue des fours à soude. Finalement, on les laisse écouler dans le compartiment C de ce four où elles se desséchent. On obtient ainsi le *sel de soude* du commerce. Lorsqu'on abandonne au refroidissement les lessives convenablement concentrées, elles laissent déposer ce qu'on nomme les *cristaux de soude*. Ces cristaux appartiennent au type du prisme rhomboïdal oblique. Ils renferment 10 molécules d'eau de cristallisation. Chauffés, ils fondent d'abord dans leur eau de cristallisation. Abandonnés à l'air, ils s'effleurissent en la perdant.

Le carbonate est très-soluble dans l'eau et la solution présente une forte réaction alcaline. Il est insoluble dans l'alcool.

Bicarbonate sodique. — $NaHCO^3$. Lorsqu'on dirige un courant de gaz carbonique dans une solution de carbonate sodique ou sur des cristaux de soude, le gaz est absorbé et il se forme du bicarbonate. Ce sel cristallise en prismes rectangulaires. Il possède une saveur salée et légèrement alcaline. Il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie : sa solution ne précipite pas celle du sulfate de magnésium.

BIBORATE DE SODIUM OU BORAX

$Na^2Bo^4O^7$

Ce sel correspond à un hydrate d'acide borique $2Bo^2O^3 + H^2O = H^2Bo^4O^7$. Il résulte de la réaction d'une molécule d'oxyde de sodium sur deux molécules d'anhydride borique

$$2(Bo^2O^3) + Na^2O = Na^2Bo^4O^7.$$

Il cristallise avec 10 ou avec 5 molécules d'eau.

On retirait autrefois le borax de quelques contrées de l'Asie, où il existe en dissolution dans l'eau de certains lacs. Par l'évaporation de ces eaux on obtenait un produit connu sous le nom

de *tinkal*. C'est le borax naturel. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. On obtient, dans les arts, le même sel en saturant l'acide borique de Toscane par le carbonate de sodium, et en faisant cristalliser la solution au-dessous de 56°. Si la solution bouillante est très-concentrée, elle laisse déposer des cristaux entre 79° et 56°. Ceux-ci sont des octaèdres et ne renferment que 5 molécules d'eau de cristallisation. On connaît donc deux variétés de borax, le prismatique et l'octaédrique; elles diffèrent par la proportion d'eau de cristallisation.

Lorsqu'on chauffe le borax, il fond dans son eau, se boursoufle, se dessèche et subit ensuite la fusion ignée. Le borax fondu dissout un grand nombre d'oxydes et forme, par le refroidissement, des verres diversement colorés. Il se dissout dans 12 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution possède une légère réaction alcaline.

Caractères des sels sodiques. — Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, ni par le carbonate sodique, ni par le chlorure de platine. L'acide hydrofluosilicique y forme un précipité blanc. Une solution d'antimoniate de potassium y occasionne un dépôt blanc cristallin d'antimoniate sodique. (Frémy.)

Les sels sodiques colorent les flammes en jaune.

Expériences : 1° Dans une soucoupe je verse de l'alcool et j'y mets le feu. Il brûle avec une flamme pâle teintée de bleu. J'introduis maintenant dans l'alcool une petite quantité de soude caustique ou de chlorure de sodium ou d'un autre composé sodique : à l'instant la flamme se colore en jaune;

2° Je dirige le courant d'un petit chalumeau dans la flamme d'une bougie, je forme ainsi un dard horizontal pointu, peu éclairant, dans lequel je vais plonger un fil de platine dont le bout recourbé est imprégné d'une trace de chlorure sodique. A l'instant, l'extrémité de la flamme s'éclaire et se colore en jaune.

Ce caractère est d'une grande sensibilité.

Digitized by Google

LITHIUM, CÉSIUM, RUBIDIUM

ANALYSE SPECTRALE

Indépendamment du potassium et du sodium, il existe d'autres métaux alcalins. On connaît depuis longtemps les composés d'un métal très-voisin des précédents. C'est le lithium, découvert par Arfvedson en 1807. Il forme avec l'oxygène un oxyde Li^2O dont l'hydrate LiHO constitue la *lithine*.

Le césium et le rubidium sont deux métaux alcalins découverts en 1860-1861 par MM. Bunsen et Kirchhoff, à l'aide d'une nouvelle méthode d'analyse. Cette méthode est fondée sur l'examen des spectres ; de là le nom d'analyse spectrale.

On sait que le spectre solaire consiste en une succession de bandes colorées formées sur un écran qui intercepte un faisceau de lumière solaire réfracté par un prisme. Les différents rayons simples dont se compose la lumière blanche du soleil, étant inégalement réfractés, c'est-à-dire déviés dans leur marche par le prisme, se séparent au sortir de celui-ci. Les rayons violets, qui s'écartent le plus de la direction primitive, forment l'extrémité la plus déviée du spectre, les rayons qui s'écartent le moins forment l'extrémité la moins déviée. On sait que le spectre visible de la lumière solaire ne présente pas seulement une succession de bandes diversement colorées. Lorsqu'on l'examine attentivement, à l'aide d'instruments grossissants, on remarque que cette succession n'est pas continue, mais que les bandes lumineuses sont séparées par des raies obscures. Ces raies, découvertes autrefois par Wollaston et étudiées par Fraunhofer, sont très-nombreuses, irrégulièrement distribuées dans l'étendue du spectre, depuis le rouge jusqu'au violet, mais chacune d'elles occupe une position déterminée, et pour les principales raies cette position a été fixée à l'aide de mesures exactes. Fraunhofer a désigné ces raies par les lettres de l'alphabet A, B, C, D, E, F, G, H. Entre toutes, la raie D est la plus apparente : elle est placée dans le jaune.

D'autres lumières, celle des étoiles, par exemple, donnent de même des spectres discontinus. Au contraire, un fil de platine incandescent ou toute autre source lumineuse qui ne renferme aucun principe volatil, donne un spectre continu.

On observe des faits dignes d'intérêt, lorsqu'on prend pour sources lumineuses des flammes dans lesquelles se trouvent répandus des corps volatils, particulièrement des substances métalliques. Les spectres de ces flammes sont exclusivement formés par des raies brillantes.

Qu'on introduise dans la flamme d'un bec de Bunsen un fil de platine imprégné de chlorure de sodium, aussitôt cette flamme se colorera en jaune et donnera un spectre très-visible, mais très-incomplet, puisqu'il est réduit à une seule raie lumineuse jaune. On a reconnu que cette ligne brillante coïncide exactement avec la raie noire D, placée dans le jaune du spectre solaire et dont il a été question plus haut. Cette raie jaune caractérise le sodium dans tous ses composés. C'est le spectre du sodium.

Une flamme dans laquelle se trouve suspendu un composé de potassium, de lithium, de barium, de calcium, etc., donne, de même, pour chacun de ces métaux, un spectre particulier, formé par des raies diversement colorées. Chacun d'eux est parfaitement caractérisé par le nombre, la couleur et la position des raies. Le barium, donne les raies les plus nombreuses et les plus larges. Les autres métaux forment des spectres plus compliqués. Celui du fer est formé de 70 raies brillantes.

MM. Kirchhoff et Bunsen, qui ont découvert ces derniers faits, en ont fait une application très-heureuse à l'analyse. Pour découvrir un des métaux précédents dans un composé ou même dans un mélange, ils introduisent une petite quantité de la matière dans la flamme du gaz et observent le spectre que donne cette flamme.

Telle est la sensibilité de ce procédé, qu'il suffit de $\frac{1}{3000000}$ de milligramme de chlorure de sodium pour que la raie jaune du sodium devienne visible. MM. Kirchhoff et Bunsen emploient pour faire ces observations un instrument qu'ils ont nommé

spectroscope. La découverte de deux nouveaux métaux, le césium et le rubidium, a été le couronnement de ces brillants travaux.

THALLIUM

Plus récemment, l'analyse spectrale a enrichi la science d'un métal très-intéressant, le thallium qui donne une belle raie verte. Celle-ci a été aperçue d'abord par M. William Crookes, qui l'a regardée comme caractéristique d'un nouvel élément. L'honneur d'avoir isolé celui-ci appartient à M. Lamy.

Le thallium est un métal lourd qui se rapproche du plomb par quelques-uns de ses caractères. Il fond à 290°. Sa densité est égale à 11,9. Il forme un protoxyde Tl^2O, un hydrate $HTlO$ cristallisable, soluble dans l'eau, caustique; un proto-chlorure $TlCl$ et un proto-iodure TlI, tous peu solubles dans l'eau. Par cette série de composés il se rapproche des métaux alcalins. Il s'en éloigne par une autre série qui comprend un trioxyde Tl^2O^3, un trichlorure $TlCl^3$, etc. Ses principaux composés ont été étudiés par MM. Lamy et Willm.

BARIUM ET STRONTIUM

Expérience. — Cette substance grise, poreuse, déposée sur un carreau de brique, est la baryte ou oxyde de barium. J'y verse de l'eau; en y tombant, elle occasionne un sifflement et un grand dégagement de vapeur, indice d'une réaction violente. L'eau s'unit en effet à la baryte avec un vif dégagement de chaleur, en produisant une matière blanche, soluble dans l'eau, caustique, l'hydrate de barium.

$$\underset{\text{Oxyde de barium.}}{BaO} + H^2O = \underset{\text{Hydrate de barium.}}{H^2BaO^2}$$

La nature de la baryte a été reconnue d'abord par H. Davy, qui réussit à la décomposer par la pile en 1808.

M. Bunsen a récemment obtenu le barium par l'électrolyse du chlorure de barium fondu; ce métal est très-avide d'oxygène et se ternit rapidement. Il décompose l'eau à froid.

L'oxyde de barium BaO s'obtient par la calcination du nitrate. Son hydrate se dissout dans deux parties d'eau bouillante et cristallise par le refroidissement sous forme de grands cristaux tabulaires, qui renferment 8 molécules d'eau. On nomme *eau de baryte* la solution de l'hydrate barytique dans l'eau.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz oxygène sur de l'oxyde de barium chauffé au rouge obscur, il absorbe un atome d'oxygène pour se convertir en bioxyde BaO^2.

Sel de barium. — *Le sulfate de barium* $BaSO^4$ ou spath pesant, est le composé barytique le plus répandu dans la nature. Il est tout à fait insoluble dans l'eau. Il peut servir à préparer tous les autres composés barytiques. Pour cela, on le transforme d'abord en sulfure, en le calcinant avec du charbon, à une forte chaleur rouge (page 278); la masse calcinée est épuisée par l'eau bouillante, qui en extrait le sulfure.

En traitant cette solution par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique, on obtient des solutions de chlorure ou de nitrate barytiques.

Le chlorure $BaCl^2 + 2H^2O$ se présente sous forme de tables rhomboïdales inaltérables à l'air.

L'azotate $Ba(AzO^3)^2$ est anhydre et cristallise en octaèdres réguliers ou en cubo-octaèdres. 100 parties d'eau en dissolvent 8,18 p. à 15° et 35,18 p. à 101°.

Le carbonate $BaCO^3$ se rencontre dans la nature (withérite). Il se précipite sous forme d'une poudre blanche lorsqu'on ajoute du carbonate sodique à une solution de chlorure ou de sulfure barytique.

Caractères des sels barytiques. — Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate de sodium y fait naître un précipité blanc. Même très-étendus, ils donnent, avec l'acide sulfurique, un précipité blanc insoluble dans l'acide nitrique.

Les composés du strontium offrent la plus grande analogie avec ceux du barium ; ce métal forme, avec l'oxygène, un protoxyde SrO qu'on nomme *strontiane*. On trouve dans la nature le carbonate $SrCO^3$ (strontianite) et le sulfate strontique $SrSO^4$ (célestine). Ces deux sels sont insolubles dans l'eau ; le dernier l'est moins que le sulfate barytique.

CALCIUM

La chaux, que tout le monde connaît, est l'oxyde d'un métal qu'on nomme calcium. D'après MM. Liès-Bodard, on peut isoler ce métal en décomposant l'iodure de calcium par le sodium dans un creuset de fer. Le calcium présente un éclat jaune lorsqu'il est fraîchement limé. Il se ternit rapidement à l'air humide en se couvrant d'une couche grisâtre d'hydrate. Chauffé sur une lame de platine, il s'enflamme et brûle avec une flamme éblouissante.

OXYDE ET HYDRATE DE CALCIUM

La chaux ou oxyde de calcium CaO s'obtient par la calcination du carbonate dans des fours particuliers qu'on nomme fours à chaux. Elle se présente en gros fragments grisâtres, compactes, durs, qu'on nomme *chaux vive*.

Elle est infusible aux températures les plus élevées. Exposée à l'air, elle attire l'humidité et l'acide carbonique ; elle augmente de volume et finit par se convertir en une poudre blanche, mélange de carbonate et d'hydrate de calcium. Lorsqu'on l'arrose avec de l'eau, elle s'en imprègne sans donner lieu d'abord à aucun phénomène particulier ; mais au bout de quelques instants, les morceaux imbibés d'eau commencent à s'échauffer et à répandre des vapeurs, puis ils se fendillent et augmentent de volume ; si la quantité d'eau est assez considérable, la chaux vive, après avoir *foisonné*, comme on dit, se convertit en une poudre blanche qui est la *chaux éteinte* : c'est l'hydrate calcique :

$$CaO + H^2O. = H^2CaO^2$$

Lorsqu'on délaye la chaux éteinte dans l'eau, on obtient une bouillie blanche qu'on nomme *lait de chaux*.

Si on la jette sur un filtre, il passe une liqueur limpide qui possède une réaction alcaline, car elle renferme une petite quantité d'hydrate de calcium en dissolution ; c'est *l'eau de chaux*.

CHLORURE DE CALCIUM

$CaCl^2$

On le prépare en dissolvant le marbre blanc ou la craie dans l'acide chlorhydrique. Convenablement concentrée, cette solution laisse déposer de gros prismes à 6 pans qui renferment 6 molécules d'eau de cristallisation. Ils sont très-déliquescents et se dissolvent dans l'eau en produisant un abaissement de température.

Expérience. Je mélange rapidement ces cristaux avec leurs poids de neige ou de glace pilée; en plongeant un thermomètre dans ce mélange, je constate un abaissement notable de la température, qui peut aller jusqu'à — 45°.

Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau ; ils en perdent 4 molécules à 200° et le reste au-dessous du rouge, en même temps que la masse sèche subit la fusion ignée. Par le refroidissement, le chlorure de calcium fondu se prend en une masse blanche cristalline. C'est sous cette forme qu'on l'emploie ordinairement pour dessécher les gaz.

CARBONATE DE CALCIUM

(CARBONATE DE CHAUX)

$CaCO^3 = CaO,CO^2$

On le rencontre dans la nature en grande abondance et sous différentes formes. A l'état cristallisé, il constitue le spath d'Islande et l'aragonite ; le premier cristallise en rhomboèdres incolores, transparents, fortement biréfringents, le second en prismes droits à base rectangle.

Le marbre, les différents calcaires, la craie, constituent d'autres

variétés de carbonate de chaux naturel. L'eau pure ne dissout que de faibles traces de ce sel ; l'eau chargée d'acide carbonique en prend une plus grande quantité, en le convertissant en bicarbonate.

SULFATE DE CALCIUM

(SULFATE DE CHAUX)

$CaSO^4$

On rencontre ce sel sous deux états dans la nature. Anhydre, il constitue l'anhydrite des minéralogistes. Combiné avec 2 molécules d'eau de cristallisation, il forme le gypse ou la pierre à plâtre.

Chauffé à 80° dans un courant d'air ou à 115° en vase clos, le sulfate hydraté $CaSO^4 + 2H^2O$ abandonne 2 molécules d'eau et se convertit en sulfate de calcium anhydre. De 120° à 130°, cette déshydratation est rapide et complète. On l'effectue en grand dans les fours à plâtre. Dans cet état, le sulfate de chaux est apte à reprendre son eau de cristallisation.

Expérience. Je délaye dans l'eau du plâtre en poudre, de manière à former une bouillie claire que je verse dans un moule. Au bout de quelques minutes, le tout s'est épaissi de manière à former une masse compacte qui remplit exactement toute la cavité du moule. En s'hydratant, les particules du sulfate de calcium ont pris la forme cristalline et ont éprouvé une augmentation de volume.

Le sulfate de calcium est peu soluble dans l'eau. 1,000 parties d'eau bouillante en dissolvent un peu plus de 2 parties ; à 35° elles en dissolvent 2,64 parties ; à 20° 2,05 parties.

HYPOCHLORITE DE CALCIUM

$CaCl^2O^2 = CaO,Cl^2O$

Ce sel existe dans un produit très-employé dans les arts, sous le nom de *chlorure de chaux*, et qu'on obtient en exposant la

chaux bien hydratée à l'action du chlore ; c'est un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite calcique :

$$4Cl + 2CaO = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Hypochlorite de calcium.}}{CaCl^2O^2}$$

Le chlorure de chaux est un agent décolorant très-énergique ; il doit cette propriété à l'hypochlorite de calcium qu'il renferme et qui se décompose sous l'influence des acides.

Expérience. Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de chlorure de chaux : immédiatement du chlore se dégage avec effervescence.

Voici comment on peut concevoir cette réaction :

L'acide chlorhydrique commence par former de l'acide hypochloreux avec l'hypochlorite :

$$2HCl + \underset{\text{Hypochlorite calcique.}}{CaCl^2O^2} = \underset{\text{Chlorure de calcium.}}{CaCl^2} + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2HClO}$$

Dans la seconde phase de la réaction, l'acide hypochloreux mis en liberté, en réagissant sur le chlorure de calcium, forme de la chaux et du chlore :

$$CaCl^2 + \underset{\text{Acide hypochloreux.}}{2HClO} = \underset{\text{Hydrate de calcium.}}{H^2CaO^2} + 2Cl^2$$

L'hydrate de calcium est saturé par un excès d'acide chlorhydrique de manière à reconstituer du chlorure de calcium. Ce sel est donc sans cesse décomposé et reformé de nouveau.

La décomposition du chlorure de chaux s'accomplit sous l'influence des acides les moins énergiques, tel que l'acide carbonique.

Caractères des sels de calcium. — Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate sodique y forme un précipité blanc gélatineux. L'acide sulfurique et les sulfates solubles y font naître un précipité si les liqueurs sont concentrées ou moyennement étendues. L'acide oxalique, ou mieux l'oxalate d'ammonium, produit dans les solu-

tions calciques, même les plus étendues, un précipité blanc d'oxalate calcique.

MAGNÉSIUM

Expérience. Voici un faisceau de fils métalliques d'un blanc grisâtre, peu brillants, légers. Je chauffe un des bouts dans la flamme d'une lampe à alcool, et dès qu'il est incandescent, je plonge les fils dans un flacon d'oxygène. Ils brûlent avec un éclat incomparable que l'œil ne supporte pas; en même temps, le flacon se remplit de fumée qui se condense en une poussière blanche qui est le produit de la combustion. Cette poussière est la magnésie, et le métal qui l'a formée est le magnésium. Il a été découvert par M. Bussy. On l'obtient aujourd'hui en réduisant le chlorure de magnésium fondu par le sodium.

Le magnésium possède une densité de 1,74 à 1,75. Il fond vers 500°. Il décompose l'eau à froid, mais lentement.

OXYDE DE MAGNÉSIUM OU MAGNÉSIE

MgO

Ce corps s'obtient en calcinant la magnésie blanche ou hydrocarbonate de magnésium. C'est une poudre blanche, légère, insipide, infusible. Elle ne se dissout pas dans l'eau, mais s'y combine en se transformant en hydrate H^2MgO^2. Un papier de tournesol rouge, plongé dans cette bouillie, bleuit lentement.

La magnésie est fréquemment employée en médecine.

CARBONATE DE MAGNÉSIUM

On trouve dans la nature du carbonate anhydre $MgCO^3$ (giobertite) qui cristallise en rhomboèdres.

Lorsqu'on précipite une solution bouillante de sulfate de magnésium par un excès de carbonate sodique, il se dégage du gaz carbonique, et il se forme un précipité qui renferme à la fois

du carbonate et de l'hydrate de magnésium (hydrocarbonate de magnésium).

Séché, ce précipité constitue la *magnésie blanche* des pharmacies.

SULFATE DE MAGNÉSIUM

$$MgSO^4 + 7H^2O$$

Ce sel existe en dissolution dans l'eau de la mer et dans certaines eaux minérales purgatives, comme celles de Sedlitz, en Bohême, et d'Epsom, en Angleterre. De là le nom de sel de Sedlitz ou sel d'Epsom qu'on donnait autrefois à ce sel.

Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, incolores, transparents. Sa saveur est désagréable, à la fois salée et amère. Chauffé, il perd son eau. A 132°, il en retient encore une molécule qu'il ne perd qu'à 210°.

Il est très-soluble dans l'eau.

Il forme avec le sulfate de potassium un sulfate double.

$$K^2SO^4,MgSO^4 + 6H^2O$$

Caractères des sels magnésiens. — Ils ne précipitent ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium. Le carbonate de sodium y fait naître un précipité blanc floconneux. La potasse et l'ammoniaque y forment un précipité blanc. L'ammoniaque ne les précipite pas d'une liqueur acide ou additionnée de sels ammoniacaux. Le phosphate sodique, additionné d'ammoniaque, y forme un précipité grenu de phosphate ammoniaco-magnésien.

ALUMINIUM

Voici un métal qui est resté longtemps à l'état de curiosité chimique et qui est devenu usuel depuis quelques années. Il a été découvert en 1827 par M. Wœhler. M. H. Sainte-Claire Deville a réussi, en 1854, à le préparer en grand. On l'obtient en

Digitized by Google

décomposant, par le sodium, le chlorure double d'aluminium et de sodium :

$$Al^2Cl^6,2NaCl + 3Na^2 = 8NaCl + Al^2$$

L'aluminium est un métal blanc dont la surface polie présente une teinte légèrement bleuâtre. Il est ductile, malléable, très-sonore, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est aussi léger que le verre et la porcelaine, sa densité ne dépassant pas 2,56.

L'aluminium est inaltérable à l'air, même humide. Chauffé en feuilles minces, dans un courant d'oxygène, il brûle et se convertit en alumine. Les acides azotique et sulfurique l'attaquent difficilement. L'acide chlorhydrique le dissout rapidement avec dégagement d'hydrogène. Il est attaqué de même par les solutions de potasse et de soude; il se dégage de l'hydrogène et il se forme des aluminates.

OXYDE D'ALUMINIUM OU ALUMINE

Al^2O^3

Le *corindon*, pierre précieuse, très-dure, est formé par de l'alumine anhydre. On le nomme *rubis oriental* lorsqu'il est coloré en rouge, *saphir*, lorsqu'il présente une coloration bleue. L'*émeri* est une sorte de corindon opaque et granulaire.

Expérience. J'ajoute du carbonate d'ammoniaque à une solution d'alun : il se dégage du gaz carbonique et il se forme un précipité gélatineux qui est de l'alumine hydratée.

Ce précipité se dissout aisément dans la potasse caustique. Chauffé, il perd de l'eau et se convertit en alumine sèche. Celle-ci est indécomposable par la chaleur. Elle ne fond que dans la flamme du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Elle est irréductible par le charbon aux plus hautes températures :

CHLORURE D'ALUMINIUM

Al^2Cl^6

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sur un mélange in-

candescent d'alumine et de charbon, il se forme du chlorure d'aluminium et de l'oxyde de carbone

$$Al^2O^3 + 3C + Cl^6 = 3CO + Al^2Cl^6$$

Le chlorure d'aluminium ainsi formé est une substance cristalline blanche, quelquefois légèrement colorée en jaune, fusible, et se volatilisant à une température peu supérieure à 100°. Il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. On obtient une solution de chlorure d'aluminium en dissolvant l'alumine en gelée dans l'acide chlorhydrique.

Évaporée, cette solution se décompose à un certain degré de concentration; elle dégage de l'acide chlorhydrique et laisse de l'alumine.

SULFATE DOUBLE D'ALUMINIUM ET DE POTASSIUM OU ALUN

$$Al^2(SO^4)^3,K^2SO^4 + 24H^2O$$

Expérience. Qu'on verse dans une solution concentrée de sulfate de potassium, une solution concentrée de sulfate d'aluminium; en agitant le liquide avec une baguette, on voit se former aussitôt un dépôt cristallin qui est de l'alun, combinaison des deux sulfates.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout abondamment dans l'eau bouillante qui le laisse déposer par le refroidissement en octaèdres volumineux et transparents. Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation (24 molécules). En la perdant, la masse fondue se boursoufle beaucoup. On peut obtenir l'alun cristallisé en cubes. C'est sous cette forme qu'on le prépare dans le voisinage de Civita-Vecchia en exploitant un minéral qui renferme les éléments de l'alun, avec un grand excès d'alumine, et qui est connu sous le nom d'*alunite*. Cet alun cubique est connu sous le nom d'alun de Rome.

On obtient un *alun ammoniacal* en ajoutant du sulfate d'ammonium à une solution de sulfate d'aluminium. Cet alun pos-

Digitized by Google

sède une constitution analogue à celle de l'alun ordinaire, et est isomorphe avec lui. Il renferme :

$$Al^2(SO^4)^3 + (AzH^4)^2SO^4 + 24H^2O$$

Fortement calciné, il laisse un résidu d'alumine pure.

On connaît d'autres aluns, dans lesquels les sesquioxydes de fer, de manganèse, de chrome, jouent le rôle de l'alumine dans la formation d'aluns isomorphes. En réagissant sur l'acide sulfurique, ces sesquioxydes forment des sulfates analogues au sulfate d'aluminium et dont la composition est exprimée par la formule $R^2O^3,3SO^3 = (R^2)^{vi}(SO^4)^3$. Ils forment avec les sulfates M^2SO^4 des aluns qui cristallisent tous en octaèdres réguliers et qui peuvent se mêler dans un seul et même cristal sans que la forme de celui-ci soit altérée par l'effet d'un tel mélange.

Voici la nomenclature et la composition de quelques-uns de ces importants composés :

Alun de manganèse.	$K^2SO^4,Mn^2(SO^4)^3$	+	$24H^2O$
Alun de fer. . . .	$K^2SO^4,Fe^2(SO^4)^3$	+	$24H^2O$
Alun de chrome.. .	$K^2SO^4,Cr^2(SO^4)^3$	+	$24H^2O$

Les composés aluminiques sont très-répandus dans la nature. Le feldspath est un silicate double d'aluminium et de potassium. Ce dernier métal est remplacé par le sodium dans l'albite, par le calcium dans le labradorite.

L'argile est un silicate d'alumine hydraté. Elle résulte de la désagrégation du feldspath par l'action de l'eau et de l'air, le silicate alcalin étant dissous et éliminé peu à peu. L'argile la plus pure se nomme kaolin ou terre à porcelaine.

Il existe un grand nombre d'autres minéraux qui renferment du silicate d'aluminium combiné à des silicates alcalins ou terreux. Tels sont le grenat, l'idocrase, le mica, etc. Les zéolithes sont des silicates d'aluminium renfermant de l'eau de cristallisation.

Digitized by Google

FER

Le fer est le plus important de tous les métaux. La préparation et le travail en sont difficiles. Aussi n'est-il pas le premier des métaux dont l'homme civilisé ait fait usage. Chacun sait que l'âge de bronze a précédé l'âge de fer. Les premiers hommes qui ont employé ce métal l'ont extrait, peut-être, de ces masses qui tombent de temps en temps à la surface du globe et qu'on connaît sous le nom de météorites. Leur principal élément est le fer métallique.

On emploie le fer sous trois états : à l'état de fer doux, de fonte, d'acier. Le fer doux est du fer presque pur ; la fonte est une combinaison de fer avec du charbon et du silicium ; l'acier renferme pareillement du charbon, mais en moindre porportion que la fonte.

Sans vouloir décrire ici les méthodes à l'aide desquelles on extrait le fer de ses minerais, nous nous bornerons à indiquer celle qui est la plus employée, savoir la *méthode des hauts fourneaux.*

On y traite divers minerais de fer, dont les meilleurs sont le fer magnétique ou la pierre d'aimant Fe^3O^4, le fer oligiste et l'hématite rouge Fe^2O^3, le fer spathique ou carbonate ferreux $FeCO^3$. Les différents hydrates de sesquioxyde de fer (fer oolithique, hématite brune, etc.) et le carbonate ferreux mêlé d'argile (fer limoneux) plus abondants que les précédents, sont moins riches et moins estimés.

La gangue de la plupart des minerais de fer est siliceuse. Après les avoir bocardés, on les mêle avec du calcaire (castine) et on introduit le mélange par couches alternatives avec du charbon de terre dans le haut fourneau.

Le haut fourneau offre la forme de deux troncs de cône superposés par leur base. Il est fermé à la partie inférieure où l'on injecte par les tuyères l'air destiné à alimenter la combustion. Il est ouvert à son sommet où on le charge continuellement, à

mesure que la masse incandescente s'affaisse dans le fourneau, et que la masse fondue est extraite au dehors. Celle-ci se rassemble d'abord dans une cavité placée au-dessous du point où

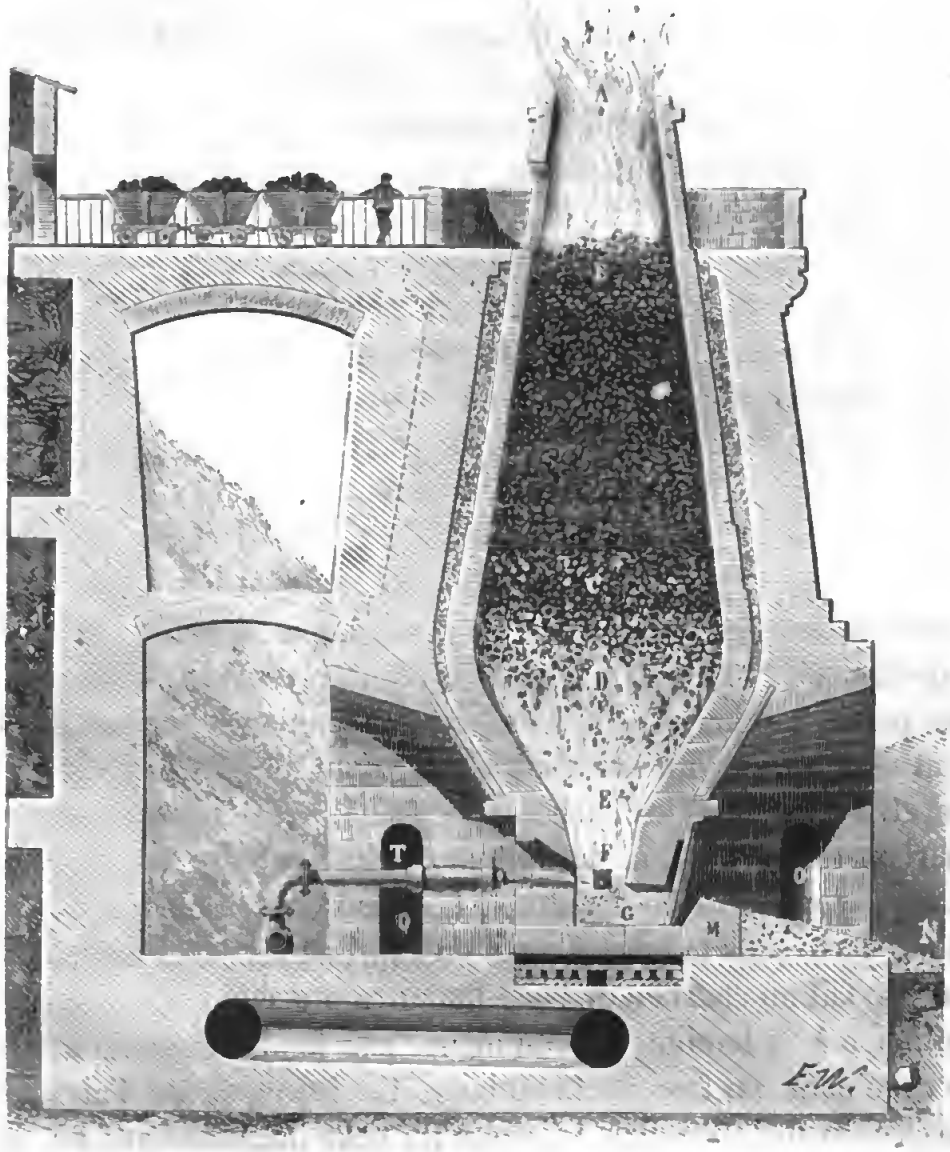


Fig. 97.

arrive le vent de la tuyère, et se sépare dans ce *creuset*, en métal qui gagne le fond et en *laitier* qui déborde et coule au dehors. Quand le creuset est rempli de fonte, on fait couler celle-ci dans des canaux creusés dans du sable, sur le sol de l'usine. Dans ces

sortes de moules, elle se solidifie sous forme de masses à section demi-circulaire, qui portent le nom de *gueuses*.

Les réactions qui se passent dans le haut fourneau présentent un grand intérêt. A la partie inférieure où la température est la plus élevée, il se produit du gaz carbonique, par la combustion du charbon ; plus haut, dans la partie évasée, ce gaz est réduit par le charbon incandescent, en oxyde de carbone ; plus haut encore, dans la partie où le haut fourneau se rétrécit de nouveau, et où la température atteint le rouge sombre, le gaz oxyde de fer réduit l'oxyde de fer. Il se forme là une masse spongieuse de fer métallique.

En descendant, ce fer s'unit au charbon pour former la *fonte*. En même temps, la silice de la gangue s'unit à la chaux pour former un silicate qui fond et qui va constituer le laitier. Une petite quantité de l'acide silicique est réduite dans la partie la plus chaude du fourneau, avec formation de silicium qui passe dans la fonte.

L'*affinage* a pour but de réduire la fonte en fer doux. Cette opération consiste à enlever à la fonte la plus grande partie de son charbon. Pour cela on la fond au contact de l'air ; le silicium, une partie du charbon et même une petite quantité de fer s'oxydent pour former un silicate basique, dont l'excès d'oxyde finit par être réduit par le charbon de la fonte. Celle-ci, appauvrie en charbon et en silicium, devient moins fusible et se convertit en masses spongieuses de fer doux. L'ouvrier rassemble les masses et les porte sous le marteau qui en exprime les scories. Cet affinage se fait au charbon de bois. Un autre procédé consiste à faire l'affinage à la houille. On commence par fondre le métal au feu de coke dans un four rectangulaire. En injectant de l'air à la surface du métal et dans la masse du coke incandescent, on dépouille la fonte brute de son silicium et d'une portion de son charbon. Le métal ainsi affiné (fine-metal) est fondu ensuite sur la sole d'un fourneau à réverbère, sous une couche de scories ferrugineuses et de battitures de fer. L'oxygène de ces matières brûle le carbone de la fonte. Cette dernière opération porte le nom de *puddlage*.

Préparation du fer pur. On obtient du fer pur en réduisan l'oxyde ferrique pur par l'hydrogène à une température voisine du rouge, ou encore en réduisant du chlorure ferreux anhydre placé dans un tube de porcelaine incandescent, par un courant de gaz hydrogène. Celui-ci se porte sur le chlore pour former de l'acide chlorhydrique et le fer reste sous forme de masse grise spongieuse, douée de l'éclat métallique à l'endroit où elle revêt la surface de la porcelaine. (Peligot.)

Propriétés du fer doux. — Le fer forgé en barres n'est point chimiquement pur. Il renferme une très-petite quantité de carbone, des traces de silicium, de soufre, de phosphore et même d'azote. Le fer doux le plus pur est celui qui est étiré et qui forme les fils de clavecin ou les pointes de Paris.

La densité du fer forgé varie de 7,4 à 7,9. Le métal est très-tenace, ductile et malléable. Le fer réduit en feuilles se nomme tôle. La tôle recouverte d'une couche d'étain constitue le fer blanc. On nomme fer galvanisé le fer recouvert d'une couche de zinc.

Le fer ne fond qu'aux températures les plus élevées qu'on puisse produire dans un fourneau à vent. Ramolli par une forte chaleur rouge, il peut se souder à lui-même, propriété très-importante pour le travail de ce métal.

Le fer obéit à l'action de l'aimant : il est magnétique ; mais il n'est pas susceptible comme l'acier de s'aimanter, c'est-à-dire de devenir aimant lui-même.

Il se conserve sans altération dans l'air sec, à la température ordinaire. Au rouge, il absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde noir de fer (oxyde des battitures).

On peut obtenir le fer sous forme d'une poussière noire très-ténue, en réduisant l'oxyde ferrique très-divisé par un courant d'hydrogène, à une température aussi basse que possible. Dans cet état, le fer s'enflamme à l'air, à la température ordinaire : il est pyrophorique.

Le fer s'oxyde rapidement dans l'air humide ; il se couvre de rouille, et la rouille est un hydrate ferrique. On admet que l'oxydation du fer mouillé par l'eau s'accomplit d'abord aux dépens

de l'oxygène dissous dans cette eau, et qu'elle continue avec plus d'intensité dès qu'une légère couche d'hydrate s'est déposée sur le métal. Cet hydrate formant avec le fer lui-même un couple voltaïque, il résulte que l'eau est décomposée : l'hydrogène déplacé par le fer s'unit en partie à l'azote de l'air pour former de l'ammoniaque. On a observé, en effet, que la rouille renferme toujours une petite quantité d'ammoniaque.

Fontes et aciers. — Les propriétés et l'aspect de la *fonte* varient avec la proportion de charbon et de silicium qu'elle contient. Elle ne forme point avec ces corps un composé défini. Ils semblent y être dissous tant qu'elle est liquide. Lorsque, étant saturée de charbon, elle se refroidit brusquement, elle forme des masses dures et cassantes, plus blanches que le fer, et qui semblent homogènes. C'est la *fonte blanche*. Soumise à un refroidissement lent, elle laisse déposer, à l'état de graphite lamelleux, une portion notable du charbon qu'elle renferme. Moins homogène, elle est alors douée d'une certaine malléabilité. C'est la *fonte grise*.

Certaines fontes renferment des traces de soufre et de phosphore. Celles-ci restent blanches, même après un refroidissement très-lent. D'autres sont *lamelleuses* et *miroitantes :* elles renferment du manganèse et sont très-riches en charbon.

La proportion de carbone que renferment les fontes varie entre 2 et 5,5 p. 100. L'acier est moins carburé : il renferme de 0,7 à 2 p. 100 de charbon. Les quantités de carbone que renferment les aciers et même les fontes sont telles qu'il est difficile de supposer que ces produits constituent de véritables carbures de fer. Il est probable que le charbon ne fait que se dissoudre dans le fer à une température élevée.

On peut obtenir de l'acier par une décarburation partielle de la fonte. C'est la fonte manganésifère qui est surtout propre à cet usage. On la soumet à un affinage partiel en la maintenant pendant quelques heures à l'état liquide sous une couche de scories riches en oxyde de fer. Une partie du carbone de la fonte est brûlée par l'oxygène de cet oxyde. On obtient ainsi l'*acier naturel*.

Le fer doux peut être converti en acier. L'opération s'exécute dans des caisses en briques réfractaires dans lesquelles on introduit, par couches alternatives, des barres de fer, du charbon de bois pulvérisé et mêlé avec une petite quantité de cendres et de sel marin. Les barres se trouvant ainsi isolées au milieu d'un lit de charbon, on chauffe au rouge, dans un four, les caisses fermées. Le métal incandescent s'imprègne de charbon et se trouve converti, l'opération terminée, en acier dit *de cémentation*.

L'acier le plus homogène et le plus estimé est l'*acier fondu*. On l'obtient en fondant l'acier brut dans des creusets placés dans un four à vent.

Tout le monde connaît les précieuses qualités de l'acier. Il est susceptible d'un beau poli. Il est ductile et malléable comme le fer et se laisse forger comme lui. A la température où celui-ci se ramollit, l'acier fond. Il devient dur et cassant lorsqu'on le refroidit brusquement après l'avoir chauffé au rouge. Cette opération, qu'on nomme la *trempe*, développe dans l'acier des qualités nouvelles : l'élasticité, la dureté. Il les prend à des degrés divers, suivant la rapidité du refroidissement et suivant la différence entre la température où il a été porté et celle du milieu où il se refroidit. Plus la température était élevée, et plus le refroidissement était rapide, plus grande est la dureté qu'il acquiert. A la suite d'un refroidissement très-lent, il devient malléable comme le fer.

Lorsqu'on réchauffe l'acier trempé et qu'on le laisse refroidir ensuite lentement, il perd sa dureté en totalité ou en partie. Il la perd complétement si on le porte à la température où il avait été exposé avant de subir la trempe elle-même. Il se *détrempe* incomplétement, c'est-à-dire qu'il conserve un certain degré de dureté et d'élasticité si on le recuit à des températures inférieures. On peut juger à l'avance des qualités qu'il prendra après le refroidissement, par les teintes diverses qui se développent à sa surface pendant qu'on le réchauffe. Chacune de ces teintes correspond à une température déterminée.

Digitized by Google

Le jaune paille correspond à		220°
Le brun	—	255°
Le bleu clair	—	285-290°
Le bleu indigo	—	295°
Le vert d'eau	—	331°

OXYDES DE FER

On en connaît trois, savoir :

L'oxyde ferreux.	FeO
L'oxyde magnétique ou pierre d'aimant.	Fe^3O^4
L'oxyde ferrique.	Fe^2O^3

M. Fremy a signalé, en outre, l'existence d'un acide ferrique dont la composition n'est pas encore bien connue.

Nous nous contenterons de décrire l'oxyde ferrique.

Oxyde ferrique. — On le trouve dans la nature à l'état anhydre dans l'hématite rouge, dans le fer oligiste et dans le fer spéculaire. On le prépare par calcination du vitriol vert. Ce sel, après avoir perdu son eau, se décompose au rouge en anhydride sulfurique, gaz sulfureux et peroxyde de fer.

$$2FeSO^4 = SO^3 + SO^2 + Fe^2O^3$$

On obtient ainsi une poudre rouge bien connue sous le nom de *colcothar*. — Ce corps est amorphe, tandis que le fer oligiste est cristallisé en rhomboèdres aigus. M. H. Deville est parvenu récemment à convertir l'oxyde ferrique amorphe en oxyde cristallisé, en chauffant le premier au rouge, au milieu d'un courant très-lent de gaz chlorhydrique.

La rouille est un hydrate ferrique, combinaison d'oxyde ferrique et d'eau qui possède ordinairement la composition

$$2Fe^2O^3 + 3H^2O$$

Un tel hydrate se rencontre aussi dans la nature. Un autre hydrate naturel, $Fe^2O^3 + H^2O$, est connu sous le nom de *gœthite*.

Expérience. Dans une solution étendue de chlorure ferrique,

Digitized by Google

je verse de l'ammoniaque ou de la potasse : il se forme un précipité volumineux, floconneux, couleur de rouille, qui constitue un hydrate ferrique.

J'ajoute maintenant à du chlorure ferrique un excès d'acide tartrique (acide du tartre) ; puis je sursature la liqueur par la potasse : il ne se produit pas de précipité d'hydrate ferrique, mais la liqueur reste transparente.

On tire parti de cette propriété, en analyse, pour la séparation de l'oxyde ferrique d'avec d'autres oxydes que l'acide tartrique ne retient pas en solution dans le sein d'une liqueur alcaline.

Si l'on verse une solution d'acétate ferrique dans le tambour d'un appareil dialyseur, et qu'on renouvelle à plusieurs reprises l'eau de la cuve, le sel finit par se décomposer entièrement. De l'acide acétique passe dans l'eau de la cuve à travers la membrane, et il reste dans le dialyseur une hydrate ferrique soluble. (Graham.)

SULFURES DE FER

On connaît plusieurs sulfures de fer :

Le **bisulfure** ou la **pyrite**, minéral très-répandu, est le plus important de ces sulfures. Il se présente sous deux formes distinctes :

La *pyrite jaune*, qui cristallise dans le système cubique. Elle se présente sous forme de cubes ou de dodécaèdres brillants, offrant une couleur d'un jaune d'or et un éclat métallique.

La *pyrite blanche*, qui forme des prismes rhomboïdaux diversement modifiés et présentant une couleur jaune verdâtre terne. Cette variété de pyrite, beaucoup plus altérable que l'autre, possède une grande tendance à attirer l'oxygène de l'air pour se convertir en sulfate.

Chauffée au rouge en vase clos, la pyrite perd une partie de son soufre.

On nomme *pyrite magnétique* une combinaison de protosulfure et de sesquisulfure de fer qu'on rencontre dans la nature et qui cristallise en prismes hexagonaux réguliers.

Digitized by Google

Le **protosulfure de fer** FeS se trouve contenu en petite quantité dans un grand nombre de météorites. On l'obtient ordinairement en chauffant au rouge, dans un creuset couvert, un mélange de trois parties de limaille de fer et de deux parties de soufre ; on coule la matière quand elle est fondue. Elle se concrète en masses cassantes noirâtres douées de reflets métalliques. Dans cet état, le protosulfure est très-propre à la préparation de l'hydrogène sulfuré.

CHLORURES DE FER

Le *chlorure ferreux* $FeCl^2$ s'obtient anhydre par l'action du gaz chlorhydrique sec sur le fer métallique. Il forme des écailles blanches, nacrées. Lorsqu'on traite le fer par l'acide chlorhydrique ordinaire, il s'y dissout avec dégagement d'hydrogène. La liqueur filtrée est verte et laisse déposer, si elle est suffisamment concentrée, des prismes rhomboïdaux obliques d'un vert bleuâtre. C'est le chlorure ferreux hydraté $FeCl^2 + 4H^2O$.

Le *chlorure ferrique* Fe^2Cl^6 prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur de la tournure de fer chauffée dans un tube de verre ou de porcelaine. Les deux corps se combinent avec incandescence, et si le chlore est en excès, on obtient du chlorure ferrique sous forme d'un sublimé cristallin, noir, brillant.

Ce corps est très-soluble dans l'eau et forme une solution d'un brun jaune. On obtient celle-ci en dissolvant de l'oxyde de fer, par exemple de l'hématite en poudre, dans l'acide chlorhydrique ou encore en faisant passer un courant de chlore dans une solution de chlorure ferreux.

SULFATE FERREUX

$FeSO^4 + 7H^2O$

Ce sel était anciennement connu sous le nom de vitriol vert ou couperose verte. On l'obtient en exposant à l'air ou en grillant à une chaleur modérée des pyrites martiales. On peut le pré-

parer dans les laboratoires en dissolvant le fer dans l'acide sulfurique étendu. On l'obtient aussi comme produit accessoire de la préparation de l'hydrogène sulfuré au moyen du sulfure de fer et de l'acide sulfurique étendu.

Le vitriol vert cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, qui renferment sept molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent; en même temps, leur surface jaunit par suite de l'absorption de l'oxygène de l'air et de la formation d'un sous-sulfate ferrique. Chauffés, ils perdent leur eau. Ils sont très-solubles dans l'eau. La solution verte absorbe l'oxygène de l'air, se trouble et laisse déposer du sous-sulfate ferrique jaune.

SULFATE FERRIQUE

$Fe^2(SO^4)^3$

On obtient ce sel en chauffant le sulfate ferreux avec de l'acide azotique et de l'acide sulfurique. On évapore la solution brune et on dessèche fortement le résidu :

$$2FeSO^4 + H^2SO^4 + O = H^2O + Fe^2(SO^4)^3$$

Le sulfate ferrique est une masse blanche, légèrement jaunâtre qui se dissout très-lentement, mais complétement dans l'eau. La solution est d'un jaune brun.

CARBONATE FERREUX

$FeCO^3$

Le *fer spathique*, qui cristallise en rhomboèdres, est du carbonate ferreux. Lorsqu'on ajoute une solution de carbonate sodique à une solution de sulfate ferreux, on obtient un précipité blanc verdâtre qui se colore rapidement à l'air, en attirant l'oxygène et en perdant du gaz carbonique. Récemment précipité, il se dissout dans un grand excès d'acide carbonique.

Caractère des sels ferreux. — Leur solution est verte; elle n'est point précipitée par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure

d'ammonium y forme un précipité noir de sulfure ferreux. La potasse et l'ammoniaque y font naître un précipité blanc verdâtre d'hydrate ferreux, insoluble dans un excès de réactif, et qui se colore rapidement à l'air. Le ferrocyanure de potassium forme, dans les sels ferreux, un précipité bleu clair. Le ferricyanure y forme un précipité bleu foncé.

La solution de noix de galle ne colore pas les solutions ferreuses.

Caractères des sels ferriques. — L'hydrogène sulfuré y fait naître un précipité de soufre en les réduisant à l'état de sels ferreux. Le sulfure d'ammonium les précipite en noir. La potasse et l'ammoniaque forment dans les sels ferriques un précipité rouge brun qui est de l'hydrate ferrique insoluble dans un excès de réactif. Le ferrocyanure de potassium y forme un précipité bleu foncé qui est le *bleu de Prusse*.

Le ferricyanure de potassium (prussiate rouge) y fait naître une coloration brun foncé, sans qu'il se forme de précipité.

Le sulfocyanure de potassium y produit une coloration rouge de sang.

La solution de noix de galle y forme un précipité d'un noir bleu qui constitue l'encre.

ZINC

Les minerais de zinc que l'on exploite sont la *calamine* et la *blende*. La calamine est du carbonate de zinc souvent mélangé de silicate. On y trouve de l'oxyde de fer. La blende est un sulfure de zinc. Elle renferme fréquemment une petite quantité de sulfure ferreux, qui la colore en brun plus ou moins foncé.

Pour extraire le zinc de la calamine ou de la blende, on commence par griller ces minerais. Par l'action de la chaleur, la calamine perd du gaz carbonique et de l'eau. Par le grillage, la blende dégage du gaz sulfureux et se convertit en oxyde. Ainsi ramenés tous deux à l'état d'oxydes, les minerais de zinc

sont calcinés avec le charbon. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et le zinc, mis en liberté, se volatilise et vient se rendre dans des récipients où il se condense.

Le zinc du commerce n'est pas toujours pur, surtout lorsqu'il est livré en masse. Il est allié à de petites quantités de fer, de cuivre, de plomb, de cadmium, de charbon et d'arsenic. Le zinc laminé est le moins impur. On purifie le zinc en le faisant fondre à plusieurs reprises avec de petites quantités de nitre.

Propriétés. — Le zinc possède une couleur d'un blanc bleuâtre ; sa densité varie de 6,86 à 7,20, suivant qu'il a été fondu ou laminé ; sa cassure est lamelleuse et brillante. Le zinc du commerce est cassant à la température ordinaire ; il devient malléable à quelques degrés au-dessus de 0° ; mais lorsqu'on le chauffe à 200°, il devient de nouveau cassant. Il fond à 410° et distille à 1040°. (H. Deville et Troost.) Dans l'air humide, sa surface se ternit promptement, mais l'oxydation n'est que superficielle.

Chauffé au rouge, au contact de l'air, il se volatilise et brûle avec une flamme verte en se transformant en oxyde. Celui-ci s'élève en fumée et retombe bientôt sous forme de flocons blancs très-légers qu'on nommait autrefois *fleurs de zinc, nihilum album, lana philosophica*, etc.

Le zinc se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides chlorhydrique et sulfurique, dans les solutions bouillantes de potasse et de soude.

On nomme *fer galvanisé* le fer recouvert d'une mince couche de zinc.

OXYDE DE ZINC

ZnO.

On prépare cet oxyde, dans les arts, en chauffant du zinc dans de vastes moufles; pour séparer quelques traces de zinc métallique, on le délaye dans l'eau et on décante rapidement la liqueur blanche. Le métal tombe au fond du vase avant que la poudre blanche, plus légère, ait eu le temps de se déposer; elle est

Digitized by Google

entraînée par l'eau dans un second vase où elle se dépose par le repos. Cette opération porte le nom de lévigation.

L'oxyde de zinc est blanc, irréductible par la chaleur, insoluble dans l'eau. On connaît une combinaison de cet oxyde avec l'eau. L'hydrate de zinc se précipite lorsqu'on ajoute un alcali à une solution d'un sel de zinc. Un excès d'alcali dissout le précipité.

On fait un grand usage de l'oxyde de zinc dans les arts. Il remplace la céruse dans la peinture à l'huile.

SULFATE DE ZINC

$$ZnSO^4 + 7H^2O$$

Ce sel était connu autrefois sous le nom de vitriol blanc ou couperose blanche. On l'obtient par un grillage modéré de la blende. Du minerai grillé, on extrait le sulfate de zinc par le lessivage et l'évaporation. Dans les laboratoires, on obtient ce sel en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique : c'est le résidu de la préparation de l'hydrogène.

Le sulfate de zinc cristallisé renferme 7 molécules d'eau.

Dans cet état, il se présente sous forme de prismes rhomboïdaux droits. Il est isomorphe avec le sulfate de magnésium.

Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation dont il perd 6 molécules. La septième ne se dégage qu'à 238°.

Il est très-soluble dans l'eau et sa solution possède une saveur styptique.

Il forme avec les sulfates alcalins des sels doubles cristallisables. Ainsi il existe un sulfate double de zinc et de potassium qui renferme

$$ZnSO^4,K^2SO^4 + 6H^2O$$

Caractères des sels de zinc. — Ils sont incolores, à moins que l'acide ne soit coloré.

Leurs solutions neutres sont décomposées partiellement par l'hydrogène sulfuré qui en précipite du sulfure de zinc blanc. L'addition d'un acide minéral empêche la formation du préci-

pité. Par contre, les sels de zinc à acides organiques, tels que l'acétate et le lactate, sont décomposés complétement par l'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'ammonium forme dans les sels de zinc un précipité blanc de sulfure.

La potasse, la soude et l'ammoniaque y forment des précipités blancs, solubles dans un excès de réactif.

Le ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc.

Il est un métal, le cadmium, qu'on trouve généralement associé, en petite quantité, au zinc, soit à l'état d'oxyde dans la calamine, soit à l'état de sulfure dans la blende. Comme il est plus volatil que le zinc, il se concentre dans les premiers produits de la distillation.

On le sépare du zinc en dissolvant l'alliage dans l'acide sulfurique étendu et en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré à travers la liqueur acide. Le cadmium se précipite à l'état de sulfure jaune.

A l'état de pureté, ce métal présente un éclat blanc, mais il se ternit à l'air. Sa densité est de 8,60 à 8,69. Il fond à 320°. Il bout à 860°. (H. Deville et Troost.) On peut l'obtenir cristallisé en octaèdres.

L'oxyde CdO est jaune brun.

Le sulfure CdS, d'un jaune vif, est une des combinaisons les plus caractéristiques du cadmium. Il est employé dans la peinture à l'huile.

L'iodure CdI^2 cristallise en tables hexagonales, transparentes, incolores et douées d'un grand éclat. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

COBALT ET NICKEL

Voici deux métaux qui offrent entre eux la plus grande analogie. On les rencontre dans la nature associés aux mêmes élé-

ments et dans les mêmes minerais, le plus souvent à l'état d'arséniures, $CoAs^2$, $NiAs^2$ ou de sulfo-arséniates.

Les minerais de cobalt sont principalement exploités en vue de la préparation d'une masse vitreuse d'un bleu foncé, combinaison de silicate de cobalt et de silicate de potassium qu'on désigne sous le nom de *smalt*.

Le cobalt se prépare, dans les laboratoires, en exposant aux plus hautes températures, dans un creuset de chaux, l'oxalate de cobalt. On l'obtient sous forme d'un culot métallique gris-rougeâtre, ductile, plus tenace que le fer, très-dur.

Le nickel, qu'on extrait de l'arséniure, entre dans la préparation de quelques alliages.

La monnaie de billon fabriquée en Belgique et en Suisse renferme une certaine proportion de nickel. On rencontre ce métal dans le commerce sous forme de cubes irréguliers d'un gris d'acier, doués de l'éclat métallique.

Le métal pur est malléable, ductile, très-dur. Il ne fond qu'à une température très-élevée. Fondu, il est presque aussi blanc que l'argent. Il est magnétique comme le fer.

Le cobalt et le nickel forment des protoxydes CoO,NiO et des sesquioxydes Co^2O^3, et Ni^2O^3.

On connaît en outre un oxyde de cobalt intermédiaire Co^3O^4.

Le chlorure de cobalt anhydre $CoCl^2$ se sublime sous forme d'une masse violette, lorsqu'on chauffe du cobalt métallique dans un courant de chlore. En dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide chlorhydrique, on obtient une solution d'un rouge groseille laquelle, convenablement concentrée, fournit des prismes rouges qui sont un chlorure hydraté $CoCl^2 + 6H^2O$.

Lorsqu'on les chauffe, ces cristaux perdent une partie de leur eau et deviennent bleus.

Le *sulfate de cobalt* $CoSO^4 + 7H^2O$ cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont rouges et très-solubles dans l'eau.

Le *sulfate de nickel* $NiSO^4 + 7H^2O$ se dépose entre 15 et 20° en prismes rhomboïdaux droits, isomorphes avec ceux du sulfate de magnésium. Ces cristaux sont verts. Entre 30 et 40° le sul-

fate de nickel se dépose en octaèdres à base carrée qui contiennent seulement 6 molécules d'eau de cristallisation. Enfin M. Marignac l'a vu se déposer entre 50° et 70° sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, qui renferment de même 6 molécules d'eau de cristallisation.

MANGANÈSE

Ce métal, découvert par Scheele, en 1774, a été obtenu, sous forme d'une masse cohérente, très-dure par réduction du carbonate manganeux ou de l'oxyde rouge de manganèse au moyen du charbon, du sucre, à une température extrêmement élevée. (H. Deville.)

Il est d'un gris blanchâtre et presque aussi infusible que le platine. Sa poudre décompose l'eau tiède.

OXYDES DE MANGANÈSE

Ce métal est très-oxydable et forme avec l'oxygène 6 combinaisons, savoir :

L'oxyde manganeux.	MnO
L'oxyde rouge de manganèse.	Mn^3O^4
L'oxyde manganique.	Mn^2O^3
Le bioxyde ou peroxyde de manganèse.	MnO^2
L'anhydride manganique.	MnO^3
L'anhydride permanganique.	Mn^2O^7

L'*oxyde manganeux* prend naissance lorsqu'on chauffe fortement le carbonate manganeux dans un courant de gaz hydrogène. Du gaz carbonique se dégage et il reste une poudre verte. C'est l'oxyde manganeux. Il prend feu au contact d'un corps incandescent et se convertit en une poudre rouge brun qui est l'*oxyde rouge de manganèse.*

$$3MnO + O = Mn^3O^4$$

Ce dernier corps se forme aussi par la calcination du bioxyde de manganèse (p. 56).

Il constitue le minéral qu'on nomme *hausmannite*.

L'oxyde manganique Mn^2O^3 se rencontre dans la nature à l'état cristallisé. C'est la *braunite*.

PEROXYDE DE MANGANÈSE

MnO^2

Ce corps important se rencontre abondamment dans la nature : il constitue la *pyrolusite*. On l'obtient pur et anhydre en exposant une solution concentrée d'azotate manganeux à des températures s'élevant graduellement jusqu'à 155°. Il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se dépose une masse d'un brun noir brillant qui est le bioxyde.

$$Mn(AzO^3)^2 = MnO^2 + 2AzO^2$$

Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il perd la moitié de son oxygène et se convertit en sulfate manganeux.

$$MnO^2 + H^2SO^4 = MnSO^4 + H^2O + O$$

Avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlore, de l'eau et du chlorure manganeux.

Il se forme un hydrate de bioxyde de manganèse lorsqu'on dirige du chlore, en excès, dans de l'eau, tenant en suspension de l'hydrate ou du carbonate manganeux. L'hydrate de peroxyde de manganèse est une poudre d'un brun foncé.

ACIDE MANGANIQUE

Lorsqu'on chauffe au creuset d'argent du bioxyde de manganèse avec de la potasse caustique et qu'on reprend la masse calcinée et refroidie par l'eau, celle-ci dissout du manganate de potassium. On obtient ainsi une liqueur vert foncé qui, évaporée dans le vide, laisse une masse cristalline. On dépose ces cristaux sur une plaque de porcelaine dégourdie qui s'imprègne d'une eau mère alcaline. Il reste des aiguilles vertes de manganate de potassium K^2MnO^4. Ce sel est isomorphe avec le sulfate K^2SO^4.

Digitized by Google

Soumise à l'ébullition, la solution verte se colore en rouge et laisse déposer des flocons bruns d'hydrate de peroxyde de manganèse. La liqueur rouge est une solution de permanganate de potassium ; le sel se forme aux dépens du manganate qui se dédouble en hydrate de bioxyde, potasse caustique et permanganate.

$$\underset{\text{Manganate de potassium.}}{3K^2MnO^4} + 3H^2O = \underset{\text{Permanganate de potassium.}}{K^2Mn^2O^8} + \underset{\text{Hydrate de bioxyde de manganèse.}}{MnO^2,H^2O} + 4KHO$$

Un dédoublement analogue a lieu lorsqu'on ajoute un acide à la solution verte du manganate : il se forme un sel manganeux et de l'acide permanganique qui colore la liqueur en rouge.

ACIDE PERMANGANIQUE

Le permanganate de potassium $K^2Mn^2O^8$ que nous venons de mentionner est un sel très-important. Pour le préparer, on introduit dans un creuset de fer 5 parties de potasse caustique, avec une petite quantité d'eau, puis un mélange de 3 parties $\frac{1}{2}$ de chlorate de potassium et de 4 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. On chauffe, en remuant continuellement, jusqu'à ce que la masse soit sèche et que la température se soit élevée au rouge obscur. Après le refroidissement, on pulvérise le produit et on l'introduit dans 200 parties d'eau bouillante. Quand la liqueur a pris une teinte pourpre, on la laisse reposer, on la décante et, après l'avoir neutralisée par l'acide azotique très-étendu, on l'évapore à une douce chaleur. Par le refroidissement la liqueur laisse déposer des cristaux que l'on fait sécher sur une brique.

Le permanganate de potassium cristallise en aiguilles presque noires et à reflets métalliques. Il se dissout dans 15 à 16 parties d'eau froide. La solution est d'un pourpre magnifique et intense.

Expériences. Qu'on verse dans cette liqueur pourpre une solution d'acide sulfureux. Elle se décolore à l'instant et ne renferme plus que du sulfate de potassium et du sulfate de manganèse.

Qu'on dépose sur du papier une goutte de la solution de permanganate : celle-ci se décolore et l'on voit apparaître une tache brune d'hydrate de bioxyde de manganèse.

Ces expériences mettent en évidence les propriétés oxydantes du permanganate. Dans la première, c'est l'acide sulfureux qui est oxydé; dans la seconde, c'est le papier dont le charbon et l'hydrogène s'emparent de l'oxygène du permanganate, qui se trouve réduit en bioxyde.

SULFATE MANGANEUX

$$MnSO^4 + 7H^2O$$

On peut préparer ce sel en dissolvant du carbonate manganeux dans l'acide sulfurique. La solution rose, convenablement concentrée, laisse déposer entre 0 et 6° des prismes rhomboïdaux obliques, isomorphes avec le vitriol vert, et renfermant comme lui 7 molécules d'eau de cristallisation.

Entre 7° et 20° le sulfate manganeux cristallise avec 5 molécules d'eau, comme le sulfate cuivrique (vitriol bleu), avec lequel il est alors isomorphe.

Enfin, entre 20 et 30° il se dépose sous forme de prismes rhomboïdaux droits (obliques d'après M. Marignac), qui ne renferment que 3 molécules d'eau.

Tous ces cristaux sont roses, et ils le sont d'autant plus qu'ils renferment une plus grande quantité d'eau de cristallisation. Ils sont très-solubles dans l'eau.

CARBONATE MANGANEUX

$$MnCO^3$$

Pour obtenir ce sel on peut tirer parti des résidus de la préparation du chlore. On dessèche ceux-ci, sans les filtrer, dans une capsule de porcelaine, en remuant fréquemment, puis on calcine le résidu, en présence d'un excès de peroxyde de manganèse. Le chlorure ferrique, mêlé au chlorure manganeux, est décomposé pendant cette opération, ou se volatilise. Il reste de

l'oxyde ferrique mêlé à l'oxyde de manganèse en excès. Le chlorure manganeux résiste. On l'extrait en reprenant le tout par l'eau bouillante. On obtient ainsi une solution rose qui renferme souvent une petite quantité de chlorure de cobalt. On précipite celui-ci à l'état de sulfure, en ajoutant petit à petit une solution de sulfure de sodium. Dès que le précipité, qui était d'abord noirâtre, commence à prendre une teinte couleur de chair, on filtre, et on précipite la liqueur filtrée par le carbonate de sodium.

Le carbonate de manganèse constitue une poudre blanche légèrement rose. Chauffé au contact de l'air, il abandonne son acide carbonique et se convertit en oxyde rouge de manganèse.

Caractères des sels de manganèse. — Les sels manganeux sont incolores ou légèrement roses. Leurs solutions ne sont point précipitées par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'ammonium les précipite en couleur de chair, le carbonate sodique en blanc sale. La potasse y produit un précipité bleuâtre d'hydrate manganeux qui brunit rapidement en absorbant l'oxygène de l'air. Chauffés au chalumeau avec une petite quantité de potasse caustique ou de nitrate potassique, les sels de manganèse donnent une masse qui se dissout dans l'eau avec une couleur verte (manganate).

CHROME

Ce métal a été découvert en 1797, par Vauquelin, dans un minéral qu'on nommait autrefois *plomb rouge de Sibérie*, et qui est du chromate de plomb. Il forme un des éléments du fer chromé, combinaison d'oxyde de chrome et de protoxyde de fer, Cr^2O^3,FeO.

M. H. Deville a isolé ce métal en calcinant l'oxyde de chrome avec du charbon et de l'huile de lin dans des creusets de chaux et de charbon. Ainsi préparé, le chrome forme des grains métalliques d'un gris blanc, cassants, aussi durs que le corindon, d'une densité de 5,9.

Ce métal ne s'enflamme pas à l'air. Projeté sur du chlorate de potassium en fusion, il brûle avec une flamme blanche éclatante et se convertit en chromate. Il brûle de même dans le chlore et se transforme en chlorure violet. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC L'OXYGÈNE

On connaît deux combinaisons bien définies de chrome et d'oxygène, l'oxyde vert de chrome Cr^2O^3 et l'anhydride chromique CrO^3.

L'oxyde de chrome est une poudre verte. On l'obtient en calcinant le chromate mercureux.

$$2(Hg^2CrO^4) = 4Hg + Cr^2O^3 + O^3$$

Un autre procédé consiste à chauffer, dans un creuset, un mélange intime de 2 parties de bichromate de potassium avec un peu plus de 1 partie de fleur de soufre. Après le refroidissement, on épuise la masse par l'eau qui dissout du sulfate de potassium et laisse de l'oxyde de chrome.

M. Fremy l'a obtenu sous forme de petits cristaux, en dirigeant un courant de chlore sur du chromate de potassium chauffé au rouge et en épuisant par l'eau la masse refroidie.

L'oxyde de chrome est indécomposable par la chaleur; il ne fond qu'au feu de forge. Il forme avec l'eau plusieurs hydrates. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution verte de chlorure chromique, il se précipite des flocons verts qui sont un hydrate chromique : ils se dissolvent dans les acides et dans la potasse.

L'anhydride chromique CrO^3 se présente en aiguilles d'un rouge foncé. On le prépare en ajoutant peu à peu à une solution saturée à froid de bichromate de potassium 1 fois $\frac{1}{2}$ son volume d'acide sulfurique.

L'anhydride chromique mis en liberté se sépare en cristaux, qu'on laisse égoutter et qu'on dissout ensuite dans une petite quantité d'eau tiède.

Digitized by Google

Il est déliquescent. Sa solution aqueuse est d'un rouge foncé. C'est un oxydant très-énergique. L'acide chlorhydrique le convertit en chlorure chromique avec dégagement de chlore.

$$2CrO^3 + 12HCl = Cr^2Cl^6 + 6H^2O + 2Cl^3$$

Expérience. Si l'on ajoute, à une solution orangée d'acide chromique, une solution concentrée d'acide sulfureux, la liqueur se colore immédiatement, par suite de la formation d'un sulfate chromique vert.

On connaît un certain nombre de chromates : les plus importants sont ceux de potassium et de plomb.

Le *chromate neutre de potassium* K^2CrO^4 cristallise en prismes rhomboïdaux droits, d'un jaune citron. Il est isomorphe avec le sulfate de potassium K^2SO^4. Il est très-soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune intense.

Le *bichromate de potassium* $K^2Cr^2O^7$ est un beau sel coloré en rouge orangé et cristallisant en tables quadrangulaires dérivées d'un prisme dissymétrique.

Il se dissout dans 8 à 10 p. d'eau froide et dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante.

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE

On en connaît plusieurs.

La plus importante est le chlorure violet Cr^2Cl^6 qui correspond au chlorure d'aluminium et au chlorure ferrique. On l'obtient en dirigeant un courant de chlore sur un mélange intime et parfaitement sec d'oxyde de chrome et de charbon qu'on chauffe au rouge dans un tube de porcelaine : il se dégage de l'oxyde de carbone et le chlorure de chrome se sublime dans la partie extérieure du tube, sous forme de paillettes brillantes, fleur de pêcher.

Ces cristaux sont presque insolubles dans l'eau froide et ne se dissolvent que lentement dans l'eau bouillante. L'hydrogène les réduit au rouge avec dégagement d'acide chlorhydrique et

les convertit en chlorure Cr^2Cl^4 qui cristallise en paillettes blanches. (Peligot.)

$$Cr^2Cl^6 + H^2 = 2HCl + Cr^2Cl^4$$

Expérience. Qu'on ajoute une très-petite quantité de chlorure Cr^2Cl^4 à de l'eau chaude tenant en suspension du chlorure violet Cr^2Cl^6, ce dernier se dissoudra à l'instant en formant une solution verte.

On connaît un *anhydride chlorochromique* CrO^2Cl^2. Pour l'obtenir on chauffe un mélange préalablement fondu de sel marin et de bichromate de potassium avec de l'acide sulfurique : il se dégage des vapeurs rouges abondantes qui se condensent sous forme d'un liquide rouge de sang. Ce corps bout à 120°. Mis en contact avec de l'eau, il forme de l'acide chlorhydrique et de l'anhydride chromique.

$$CrO^2Cl^2 + H^2O = CrO^3 + 2HCl$$

BISMUTH

Ce métal se rencontre à l'état natif dans une gangue quartzeuse. Pour l'extraire, il suffit de chauffer le minerai dans des tuyaux de tôle ou de fonte, disposés dans un four suivant une direction inclinée. Le bismuth fond et s'écoule par une ouverture pratiquée à l'extrémité inférieure.

Le bismuth du commerce n'est jamais pur. Il renferme quelques traces d'autres métaux, presque toujours de l'arsenic, quelquefois du soufre.

Pour l'en débarrasser, on le réduit en poudre ; on le mêle avec le $\frac{1}{20}$ de son poids d'azotate de potassium et on chauffe au rouge dans un creuset de terre. Les métaux étrangers plus oxydables que le bismuth se transforment en oxydes, l'arsenic en arséniate et le soufre en sulfate. Au besoin on répète ce traitement une seconde fois.

Le bismuth est un métal d'un blanc gris, offrant un reflet jaunâtre. Il présente une cassure cristalline, lamelleuse. Sa densité est égale à 9,83. Il fond à 264°. Par le refroidissement, il cristallise. On l'obtient en beaux cristaux en laissant refroidir lentement quelques kilogrammes de bismuth, perçant ensuite la croûte solide qui se forme à la surface et laissant écouler le métal demeuré liquide. L'intérieur du vase présente alors de magnifiques trémies pyramidales, offrant les teintes irisées les plus vives. Les cristaux sont des rhomboèdres. Leur surface est recouverte d'une mince pellicule d'oxyde qui donne lieu aux jeux de lumière des bulles de savon.

Les divers composés du bismuth offrent la plus grande analogie avec ceux de l'antimoine, à côté duquel ce métal doit être rangé, dans une famille de corps comprenant l'azote, le phosphore l'arsenic, l'antimoine, le bismuth.

L'analogie de l'antimoine et du bismuth se révèle notamment dans les composés suivants :

$BiCl^3$	$SbCl^3$
Trichlorure de bismuth.	Trichlorure d'antimoine.
Bi^2O^3	Sb^2O^3
Oxyde bismuthique.	Oxyde antimonique.
Bi^2O^5	Sb^2O^5
Anhydride bismuthique	Anhydride antimonique.
Bi^2O^4	Sb^2O^4
Bismuthate de bismuth.	Antimoniate d'antimoine.
Bi^2S^3	Sb^2S^3
Sulfure de bismuth.	Sulfure d'antimoine.

OXYDE BISMUTHIQUE

Bi^2O^3

On obtient ce corps en décomposant l'azotate par la chaleur. C'est une poudre d'un jaune paille, fusible à la chaleur rouge et donnant par le refroidissement une masse vitreuse d'un jaune foncé. Il attaque les creusets de terre encore plus facilement que la litharge.

On obtient un oxyde de bismuth hydraté, en traitant l'azotate

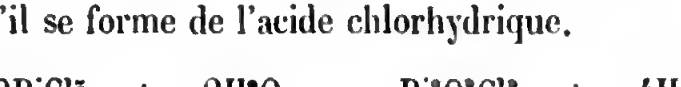
ou le sous-azotate par la potasse ou l'ammoniaque. C'est une poudre blanche insoluble dans un excès d'alcali, et qui, soumise à l'ébullition dans la potasse, se convertit en oxyde anhydre cristallin.

CHLORURE BISMUTHIQUE

$BiCl^3$

Le bismuth très-divisé brûle dans le chlore et se transforme en chlorure. Pour préparer ce dernier, on dirige un courant de chlore sec dans une cornue de verre, dans laquelle on a fondu du bismuth. Le chlorure distille et se concrète dans le récipient en une masse cristalline, fusible, délisquescente, qu'on désignait autrefois sous le nom de *beurre de bismuth*. On peut obtenir un chlorure de bismuth cristallisé et hydraté en évaporant une dissolution de bismuth dans l'eau régale.

Le chlorure de bismuth se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, mais se décompose lorsqu'on le traite par l'eau pure; il est converti, dans ce cas, en oxychlorure qui se précipite sous la forme d'une poudre blanche ténue, en même temps qu'il se forme de l'acide chlorhydrique.



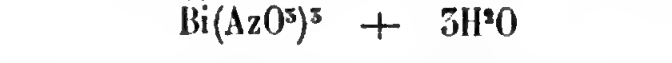
$$2BiCl^3 + 2H^2O = Bi^2O^2Cl^2 + 4HCl$$

L'oxychlorure de bismuth est connu sous le nom de blanc de perle. Il renferme $Bi^2O^2Cl^2$.

AZOTATE DE BISMUTH

$\overset{\prime\prime\prime}{Bi}(AzO^3)^3$

Le bismuth se dissout facilement dans l'acide azotique; la solution concentrée laisse déposer de gros prismes à 4 pans. Ces cristaux sont incolores et délisquescents. Ils renferment



$$\overset{\prime\prime\prime}{Bi}(AzO^3)^3 + 3H^2O$$

Ils sont très-solubles dans l'eau acidulée d'acide azotique.

Expérience. Je verse une solution acide d'azotate bismuthique

dans un grand excès d'eau. Il se forme un précipité blanc pulvérulent, dont la quantité augmente si l'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque très-étendue à la liqueur, de manière à neutraliser une partie de l'acide azotique devenu libre.

Ce précipité, très-employé en médecine, était connu autrefois sous le nom de *magistère de bismuth*. Sa composition est généralement exprimée par la formule

$$BiAzO^4 + H^2O = (BiO)AzO^5 + H^2O$$

C'est de l'azotate de bismuthyle c'est-à-dire de l'acide azotique AzO^5 dans lequel l'atome d'hydrogène basique est remplacé par le groupe BiO. Ce groupe est monoatomique, par la raison que l'oxygène diatomique neutralise 2 des atomicités du bismuth triatomique.

L'eau bouillante enlève encore de l'acide azotique au magistère de bismuth. La poudre blanche qui reste constitue le *blanc de fard*.

Caractères des solutions de bismuth. — Additionnées d'une grande quantité d'eau, elles donnent des précipités blancs de sous-sels. — L'hydrogène sulfuré et les sulfures solubles y forment un précipité brun noir de sulfure de bismuth, insoluble dans un excès de réactif. — Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins donnent un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Les solutions de bismuth ne sont précipitées ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide chlorhydrique.

Chauffés au chalumeau, avec du carbonate de sodium dans la flamme réductrice, ils donnent un globule de bismuth métallique très-cassant après le refroidissement.

ÉTAIN

Le seul minerai d'étain que l'on exploite est le bioxyde (*cassitérite*). On le rencontre dans les terrains les plus anciens ou

dans les sables provenant de leur désagrégation. Après avoir grillé ce minerai, on le soumet à des lavages qui entraînent des matières étrangères désagrégées par le grillage. Puis on le fond dans un four à cuve avec du charbon. L'oxyde d'étain est réduit en étain métallique.

Le métal ainsi obtenu est généralement allié à de petites quantités d'autres métaux. Pour le purifier, on le chauffe lentement sur la sole inclinée d'un fourneau à réverbère. L'étain pur fond le premier et s'écoule au dehors du fourneau, tandis que les alliages d'étain moins fusibles restent sur la sole. Ce mode d'affinage se nomme *liquation*.

Propriétés. — L'étain pur est un métal blanc qui se rapproche de l'argent par sa couleur et son éclat. Il fond à 228°. Par un refroidissement lent, il cristallise. On obtient aussi des cristaux d'étain en précipitant ce métal par voie galvanique. Ces cristaux appartiennent au type du prisme à base carrée. (Miller.) Leur densité est égale à 7,178. Celle du métal fondu et refroidi lentement est de 7,373. (H. Deville.)

L'étain est ductile et malléable. Lorsqu'on plie un saumon d'étain, on entend un bruit particulier qu'on nomme le *cri* de l'étain.

Ce métal se conserve sans altération à l'air. Fondu, il se recouvre rapidement d'une pellicule grisâtre d'oxyde.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'étain, avec dégagement d'hydrogène. L'action est rapide lorsqu'on chauffe.

Expérience. Si l'on verse de l'acide azotique ordinaire sur de l'étain en grenailles, une action très-vive se manifeste immédiatement. L'étain se convertit en une poudre blanche de bioxyde, et il se dégage des torrents de vapeurs rouges.

Très-étendu d'eau, le même acide attaque l'étain presque sans dégagement de gaz. La liqueur renferme, au bout de quelque temps, de l'azotate d'ammoniaque. L'ammoniaque se forme ici par suite de la réduction simultanée de l'eau et de l'acide azotique par l'étain.

$$HAzO^3 + H^2O - 2O^2 = AzH^3$$

Lorsqu'on chauffe l'étain avec une solution concentrée de potasse ou de soude, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un stannate alcalin.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ÉTAIN

L'étain forme avec l'oxygène deux oxydes, savoir :

L'oxyde stanneux.	SnO
L'oxyde stannique.	SnO^2

Le premier est peu important. On l'obtient en précipitant une solution de chlorure stanneux par la potasse et en faisant bouillir. Le précipité blanc d'hydrate stanneux, d'abord formé, se convertit par l'ébullition en une poudre noire cristalline d'oxyde stanneux. Lorsqu'on chauffe cette substance à 250°, elle décrépite, augmente de volume et se convertit en une poudre d'un brun olive, qui constitue une modification dimorphe de l'oxyde noir.

OXYDE STANNIQUE

SnO^2

Ce corps se rencontre dans la nature. Il forme de beaux cristaux durs, transparents, bruns ou d'un brun jaunâtre, et appartenant au type du prisme à base carrée.

La poudre blanche qu'on obtient en traitant le métal par l'acide azotique est un hydrate stannique qui joue le rôle d'acide et que M. Fremy a nommé acide métastannique. Il lui attribue la composition $5(SnH^4O^4)$. Ce serait un polymère de l'acide stannique normal .

$$\left.\begin{matrix}Sn\\H^4\end{matrix}\right\}O^4 = Sn^{IV}(OH)^4$$

Chauffé à 100°, cet hydrate perd la moitié de son eau ; il en perd le reste lorsqu'on le chauffe au rouge, et se convertit en oxyde stannique (anhydride métastannique).

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution aqueuse de

chlorure stannique, on obtient un précipité blanc gélatineux qui constitue un hydrate.

$$SnH^2O^3 = \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Sn}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^3$$

C'est l'acide stannique de M. Fremy. Ce corps se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, et la solution se comporte comme une solution aqueuse de tétrachlorure d'étain.

$$SnH^2O^3 + 4HCl = SnCl^4 + 3H^2O$$

Il se combine avec les bases pour former des stannates dont la composition générale est exprimée par la formule

$$SnR^2O^3 = \left.\begin{matrix}Sn\\ R^2\end{matrix}\right\}O^3$$

Lorsqu'on le chauffe à 140°, ou même lorsqu'on le dessèche longtemps dans le vide, il devient insoluble dans les acides.

SULFURES D'ÉTAIN

On en connaît deux, savoir : un protosulfure SnS et un bisulfure SnS^2. On obtient le premier en calcinant l'étain en limaille avec de la fleur de soufre. Comme le produit renferme encore un excès d'étain, il est nécessaire de le calciner avec une nouvelle quantité de soufre. C'est une masse cristalline d'un gris de plomb.

Le bisulfure d'étain ou sulfure stannique se prépare par le procédé suivant : on forme un amalgame de 12 parties d'étain et de 6 parties de mercure ; on le pulvérise et on mélange la poudre avec 7 parties de fleurs de soufre et 6 parties de sel ammoniac. On introduit ce mélange dans un matras en verre vert qu'on chauffe graduellement, dans un bain de sable, au rouge obscur. Du soufre, du sel ammoniac, du sulfure de mercure et du chlorure stanneux, viennent se condenser sur la voûte du matras, dont l'intérieur se trouve rempli d'une masse jaune

Digitized by Google

cristalline de bisulfure d'étain. La présence du sel ammoniac et du mercure, qui se volatilisent dans cette opération, empêche une élévation de température qui décomposerait le bisulfure d'étain. Celui-ci se trouve entraîné et se condense en paillettes dorées, brillantes, un peu grasses au toucher. Ce corps est connu sous le nom d'*or mussif*. Il se décompose au rouge en protosulfure d'étain et en soufre. On s'en sert pour enduire les coussins des machines électriques.

CHLORURE STANNEUX (BICHLORURE D'ÉTAIN)

$SnCl^2$

On prépare ce composé à l'état anhydre en chauffant de l'étain dans du gaz chlorhydrique. Il se dégage de l'hydrogène, et il reste une masse blanche ou grisâtre, presque transparente, d'un aspect gras, fusible à 250°. C'est le chlorure stanneux.

En dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, évaporant la solution limpide et laissant refroidir, on obtient de beaux prismes transparents qui renferment $SnCl^2 + 2H^2O$. C'est le sel d'étain du commerce.

Les cristaux de chlorure stanneux se dissolvent dans une petite quantité d'eau en formant une liqueur limpide. Traités par une grande quantité d'eau, ils donnent une liqueur trouble qui tient en suspension une petite quantité d'un oxychlorure blanc. L'oxygène de l'air dissous dans l'eau joue un rôle dans cette décomposition du chlorure stanneux. Il enlève à celui-ci une portion du métal, et il se forme une quantité correspondante de chlorure stannique (tétrachlorure).

Le chlorure stanneux réduit un grand nombre de composés oxygénés ou chlorurés.

Expérience. J'ajoute une solution de chlorure stanneux à une solution de sublimé corrosif (chlorure mercurique) : il se forme immédiatement un précipité blanc de calomel (chlorure mercureux). En ajoutant un excès de chlorure stanneux, on peut en-

lever tout le chlore au chlorure mercureux lui-même, et il reste un précipité gris de mercure métallique.

En teinture, on emploie le chlorure stanneux, comme mordant.

CHLORURE STANNIQUE (TÉTRACHLORURE D'ÉTAIN)

$SnCl^4$

Expérience. Qu'on laisse tomber dans un flacon rempli de chlore pur de l'étain réduit en lames très-minces; aussitôt le métal s'enflamme et se convertit, en présence d'un excès de chlore, en chlorure stannique anhydre.

Ce dernier est liquide et se répand à l'air en d'abondantes fumées blanches. On le nommait autrefois *liqueur fumante de Libavius.*

Pour le préparer, on fait arriver un courant de chlore sec sur de l'étain placé dans une petite cornue. Celle-ci est munie d'un récipient où le tétrachlorure anhydre se rassemble sous la forme d'un liquide jaune.

On l'obtient incolore en le rectifiant sur une petite quantité de mercure qui lui enlève l'excès de chlore.

Le tétrachlorure d'étain bout à 120°. Sa densité est égale à 2,28. Lorsqu'on y laisse tomber une petite quantité d'eau, il l'absorbe avec sifflement, et il se forme un dépôt cristallin de tétrachlorure stannique hydraté,

$$SnCl^4 + 5H^2O$$

On peut obtenir ces cristaux en dissolvant l'étain dans l'eau régale et en évaporant la solution, ou encore en dirigeant un courant de chlore dans une solution de chlorure stanneux et en concentrant la liqueur.

Les cristaux de chlorure stannique hydraté se dissolvent dans l'eau en formant une solution limpide.

Caractères des solutions stanneuses. — Elles sont précipitées en brun par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium; le précipité se dissout dans un excès du dernier réactif.

Digitized by Google

La potasse y forme un précipité blanc qui se dissout dans un grand excès de réactif.

L'ammoniaque les précipite en blanc ; mais le précipité ne se dissout pas dans un excès d'ammoniaque.

Dans une solution de sublimé corrosif (chlorure mercurique), un excès de chlorure stanneux donne un précipité gris de mercure métallique.

Le chlorure d'or donne dans les solutions stanneuses étendues un précipité pourpre (pourpre de Cassius).

Caractères des solutions stanniques. — L'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium y forment un précipité jaune qui se dissout dans un grand excès du dernier réactif. La potasse, la soude et l'ammoniaque y forment un précipité blanc qui disparaît dans un excès de réactif.

Le chlorure d'or ne précipite pas les solutions stanniques. Une lame de fer ou de zinc précipite l'étain des solutions stanneuses ou stanniques sous forme de paillettes grises qui prennent l'éclat métallique sous le brunissoir.

On fait un grand usage de l'étain dans les arts. On s'en sert pour étamer le fer et le cuivre. Le *fer blanc* est de la tôle recouverte d'une couche d'étain qui s'est alliée superficiellement au fer.

La surface du fer blanc est parfaitement lisse ; mais si l'on enlève, à l'aide d'un acide, la pellicule d'étain qui recouvre cette surface, on met à nu une cristallisation à grandes lames qui forme des dessins miroitants à la surface du métal. C'est ce qu'on nomme le *moiré métallique*.

PLOMB

Les minerais de plomb qu'on exploite sont le carbonate et surtout le sulfure, connu sous le nom de galène.

Pour extraire le plomb de la galène, on peut suivre deux méthodes. L'une d'elles consiste à fondre la galène avec du fer

Digitized by Google

(fonte de fer grenaillée). Il se forme du sulfure de fer et du plomb, qui entrent en fusion l'un et l'autre, et se séparent par suite de la différence de leurs densités, le plomb étant plus dense de beaucoup.

L'autre méthode, qu'on nomme *méthode par réaction*, consiste à griller préalablement la galène dans un four à réverbère, de manière à la transformer partiellement en oxyde et en sulfate; on donne ensuite un coup de feu après avoir bouché les ouvertures du fourneau. Le sulfure en excès réagit alors sur l'oxyde et sur le sulfate : il se dégage du gaz sulfureux et il se forme du plomb métallique qu'on nomme *plomb d'œuvre*.

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2$$
$$PbS + PbSO^4 = 2Pb + 2SO^2$$

Indépendamment de la portion du sulfure de plomb qui réagit sur l'oxyde et sur le sulfate, il y en a toujours un excès qui, lorsqu'on donne le coup de feu, fond et se sépare à l'état de *matte plombeuse*. Celle-ci rentre dans le travail ou est l'objet d'un traitement séparé, par la méthode de réaction. Ce traitement fournit un plomb plus dur que le plomb d'œuvre et qui renferme une petite quantité de cuivre.

Dans quelques usines on ajoute, à un certain moment du grillage, du poussier de charbon, dans le but d'enlever l'oxygène à l'oxyde et au sulfate formés par le grillage.

Le plomb provenant de ces divers traitements, et surtout le plomb d'œuvre, renferment souvent de petites quantités d'argent, qu'on en extrait par le procédé de la *coupellation*. Cette opération consiste à fondre le plomb d'œuvre dans un four à réverbère dont la sole présente la forme d'une calotte sphérique, qui est la coupelle. Le plomb qu'on y maintient en fusion, s'oxyde à l'air et se convertit en oxyde qui fond et s'écoule sans cesse de la coupelle par une échancrure. Celle-ci est pratiquée dans la paroi, au niveau du métal fondu : on la creuse de plus en plus à mesure que ce niveau s'abaisse. L'argent qui n'est pas oxydable se concentre dans la coupelle, tandis que le plomb est

Digitized by Google

éliminé. Au moment où les dernières parties de ce métal s'oxydent, il ne reste à la surface de l'argent en fusion qu'une mince pellicule de litharge fondue, qui, venant à se déchirer tout à coup, met à nu la surface brillante du métal. Le moment où apparaît ce phénomène, qu'on nomme l'*éclair*, marque la fin de l'opération.

L'oxyde de plomb, qui se forme d'abord dans la coupellation du plomb d'œuvre, porte le nom d'*abstrich*. Il est noir et renferme encore de l'argent ainsi que du cuivre et de l'antimoine. (Berthier.) L'oxyde qui s'écoule après l'abstrich est la *litharge*.

Propriétés du plomb. — Le plomb est d'un gris bleuâtre et est doué d'un certain éclat lorsque sa surface vient d'être mise à nu. C'est le plus mou et le moins tenace de tous les métaux usuels. On peut le couper au couteau; l'ongle le raye assez facilement. Il se laisse réduire en feuilles minces, mais passe difficilement à la filière. Sa densité est égale à 11,363. (H. Deville.) Il fond entre 326 et 334°, et se volatilise sensiblement au rouge blanc. On l'observe quelquefois cristallisé en octaèdres réguliers, lorsqu'on laisse refroidir lentement une grande masse de plomb fondu et qu'on décante la partie demeurée liquide.

La surface brillante du plomb se ternit à l'air. Fondu, il attire rapidement l'oxygène et se couvre d'une pellicule d'oxyde qui se transforme, par l'action prolongée de la chaleur, en une poussière jaune qui est le *massicot*.

Le plomb est faiblement attaqué par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. L'acide sulfurique étendu ne l'attaque pas; concentré et bouillant il le convertit en sulfate, avec dégagement de gaz sulfureux. L'acide azotique l'attaque à la température ordinaire et le dissout, avec dégagement de vapeurs rouges et formation d'azotate.

PROTOXYDE DE PLOMB

PbO

Le massicot et la litharge, dont nous avons indiqué le mode de formation, constituent le protoxyde de plomb.

Le massicot est une poudre jaune amorphe; la litharge est en paillettes jaune rougeâtre, cristallines.

C'est de l'oxyde de plomb qui est devenu cristallin par la fusion et le refroidissement. On la rencontre quelquefois sous forme d'octaèdres à base rhombe. (Mitscherlich.)

L'oxyde de plomb fond au rouge. Fondu, il absorbe de l'oxygène qu'il dissout et qu'il abandonne en se solidifiant. (F. Le Blanc.)

On ne peut le fondre dans un creuset de terre sans attaquer et quelquefois percer celui-ci, circonstance qui est due à la formation d'un silicate de plomb très-fusible.

L'oxyde de plomb est réduit très-facilement par l'hydrogène, le charbon, l'oxyde de carbone.

Il est très-légèrement soluble dans l'eau et possède une réaction alcaline assez prononcée pour ramener au bleu le papier de tournesol faiblement rougi.

Lorsqu'on ajoute de la potasse ou de l'ammoniaque à la solution d'un sel plombique, on obtient un précipité blanc qui est un hydrate plombique. Cet hydrate se dissout dans un excès de potasse. L'eau de chaux dissout pareillement l'oxyde de plomb. Ces solutions alcalines sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré.

BIOXYDE DE PLOMB

PbO^2

On obtient ce corps en épuisant le minium ou oxyde de plomb intermédiaire, par de l'acide nitrique étendu. Il reste une poudre brune qu'on broie à l'eau bouillante. C'est le bioxyde de plomb. Il est insoluble dans l'eau. Il se décompose facilement par la chaleur en perdant la moitié de son oxygène et en se transformant en oxyde plombique. C'est un oxydant très-énergique.

Lorsqu'on le triture vivement avec une petite quantité de soufre, il enflamme celui-ci.

Expériences. 1° Lorsqu'on introduit du bioxyde de plomb

dans une éprouvette remplie de gaz sulfureux, celui-ci est absorbé aussitôt, avec formation de sulfate plombique.

$$SO^2 + PbO^2 = PbSO^4$$

2° En versant de l'acide chlorhydrique sur du peroxyde de plomb, on constate immédiatement un dégagement de chlore, et il se forme du chlorure de plomb.

$$PbO^2 + 4HCl = PbCl^2 + Cl^2 + 2H^2O$$

Le bioxyde de plomb peut former de véritables sels en s'unissant aux alcalis. M. Fremy a décrit un plombate de potassium $K^2PbO^3 + 3H^2O$ qui cristallise en cubes et qui se forme lorsqu'on chauffe doucement, au creuset d'argent, du trioxyde de plomb avec une solution très-concentrée de potasse.

OXYDE DE PLOMB INTERMÉDIAIRE, MINIUM

On prépare cet oxyde en chauffant du massicot dans des fours, à une température qui ne doit pas dépasser 300°. Dans ces conditions, l'oxyde plombique absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en une belle poudre rouge qui est le *minium*. On désigne sous le nom de *mine orange* le minium obtenu en chauffant la céruse ou carbonate de plomb au contact de l'air.

Le minium représente une combinaison d'oxyde et de bioxyde de plomb. Sa composition est variable, suivant que le grillage a été plus ou moins prolongé. Ordinairement elle répond à la formule :

$$Pb^3O^4 = 2PbO,PbO^2 \text{ (Jacquelain.)}$$

Quelquefois le minium renferme moins d'oxygène et renferme alors

$$Pb^4O^5 = 3PbO,PbO^2 \text{ (Mulder.)}$$

On a trouvé dans les fissures d'un four à minium des cristaux rouges offrant cette dernière composition.

Le minium possède une belle couleur rouge écarlate qui de-

vient beaucoup plus foncée à chaud. Au rouge, il abandonne de l'oxygène et se convertit en oxyde plombique.

Expérience. En arrosant du minium avec de l'acide azotique, on voit disparaître sa belle couleur rouge qui fait place à une couleur brune. L'acide azotique s'est emparé de l'oxyde pour former un azotate de plomb, et a laissé le bioxyde brun.

SULFURE DE PLOMB

PbS

La galène ou sulfure de plomb se présente dans la nature en beaux cristaux cubiques d'un gris bleuâtre, doués de l'éclat métallique; leur densité est égale à 7,58. La galène fond au rouge. Chauffée au contact de l'air, elle se convertit en oxyde et en sulfate. On sait qu'il peut se former du plomb métallique par la réaction d'un excès de sulfure sur les composés oxydés du plomb (p. 346). L'acide azotique fumant convertit à chaud le sulfure de plomb en sulfate.

La galène sert dans les arts pour le vernissage des poteries communes. On applique à la surface des vases, préalablement séchés, un mélange de galène (alquifoux) et de bouse de vache qu'on délaye dans de l'eau.

Ces poteries sont, en général, cuites à une température peu élevée, de telle sorte que le sulfure de plomb, dont la bouse de vache a pour but d'empêcher l'oxydation, fond et s'étale à la surface, formant après refroidissement un vernis de couleur foncée. Néanmoins, il se forme toujours une certaine quantité d'oxyde par l'oxydation de la galène. Ces poteries sont insalubres.

CHLORURE DE PLOMB

$PbCl^2$

On obtient ce corps sous forme d'une poudre blanche cristalline en chauffant la litharge en poudre avec de l'acide chlorhydrique. Il se dépose sous forme d'un épais précipité blanc lors-

Digitized by Google

qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution concentrée d'acétate ou d'azotate de plomb. Il est, en effet, peu soluble dans l'eau, car il faut 135 parties d'eau à 12°,5 et 33 parties d'eau bouillante pour dissoudre une partie de chlorure de plomb. On l'obtient cristallisé en longues aiguilles par le refroidissement d'une solution saturée à l'ébullition. Le chlorure de plomb fond au-dessous de la chaleur rouge et se prend, par le refroidissement, en une masse demi-transparente que les anciens chimistes désignaient sous le nom de plomb corné.

Le *jaune minéral*, le *jaune de Turner*, le *jaune de Cassel*, qui sont employés en peinture, sont des oxychlorures de plomb, combinaisons d'oxyde et de chlorure en proportions variables.

IODURE DE PLOMB

PbI^2

En versant une solution d'iodure de potassium dans une solution d'acétate de plomb, on obtient un beau précipité jaune d'iodure de plomb.

Ce corps fond à une température élevée en un liquide rouge brun. Il exige pour se dissoudre 1235 parties d'eau froide et 194 parties d'eau bouillante. Par le refroidissement de la solution saturée à chaud, il se dépose en paillettes hexagonales d'un jaune d'or, douées d'un éclat magnifique.

AZOTATE DE PLOMB

$Pb(AzO^3)^2$

Pour préparer ce corps, on dissout la litharge dans l'acide azotique étendu. Par le refroidissement d'une solution saturée à chaud, il se dépose en octaèdres réguliers, blancs, anhydres. Ces cristaux décrépitent lorsqu'on les chauffe. Au rouge, le sel se décompose en peroxyde d'azote, oxygène et oxyde de plomb (p. 155). Il forme avec l'oxyde de plomb des combinaisons basiques

Digitized by Google

SULFATE DE PLOMB

$PbSO^4$

Ce sel se rencontre dans la nature à l'état cristallisé. On peut le préparer, par double décomposition, en précipitant la solution d'un sel de plomb soluble, tel que l'azotate ou l'acétate, par l'acide sulfurique ou par la solution d'un sulfate. C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau.

A une température élevée, le sulfate de plomb fond sans se décomposer. Le charbon le réduit facilement et le transforme en sulfure, en métal ou en oxyde, suivant les proportions employées. Chauffé brusquement avec un excès de charbon, il donne du sulfure.

$$PbSO^4 + C^2 = 2CO^2 + PbS$$

En diminuant la proportion de charbon, on peut obtenir un résidu de plomb métallique ou même d'oxyde de plomb.

$$PbSO^4 + C = CO^2 + SO^2 + Pb$$
$$2PbSO^4 + C = CO^2 + 2SO^2 + 2PbO$$

Le fer et le zinc, mis en contact avec du sulfate de plomb délayé dans l'eau, en séparent du plomb métallique.

CARBONATE DE PLOMB

$PbCO^3$

On rencontre dans la nature du carbonate de plomb cristallisé. On peut obtenir ce sel artificiellement, sous forme d'une poudre blanche amorphe, en précipitant un sel de plomb soluble par un excès de carbonate alcalin.

On désigne sous le nom de *céruse* ou de *blanc de plomb* un carbonate de plomb hydraté et quelquefois basique

$$PbCO^3 + H^2O \text{ et } 2PbCO^3 + PbH^2O^2$$

dont on fait grand usage dans la peinture à l'huile. La céruse

Digitized by Google

est préparée par divers procédés, dont le plus ancien est connu sous le nom de *procédé hollandais*. Il consiste à exposer des lames de plomb à une atmosphère chargée de vapeurs acétiques et riche en gaz carbonique. Pour cela, on introduit des lames de plomb, roulées en spirale, dans des pots de terre vernissés à l'intérieur, et au fond desquels se trouve du vinaigre. On dispose une rangée de ces pots sur du fumier de cheval, on les recouvre de planches, puis d'une couche de fumier sur laquelle on place une nouvelle série de pots, et ainsi de suite. La fermentation du fumier donne lieu à une élévation de température de 30 à 40°, et à un dégagement d'acide carbonique. D'autre part, l'oxygène de l'air intervenant, le plomb est attaqué par l'acide acétique, et il se forme, à la surface du métal, de l'acétate de plomb basique qui est sans cesse décomposé par l'acide carbonique, de telle sorte que le plomb se recouvre peu à peu d'une couche de carbonate.

Thenard a indiqué un autre procédé pour la préparation de la céruse. On dissout la litharge dans une solution d'acétate de plomb, et on dirige un courant de gaz carbonique à travers la solution de sous-acétate de plomb ainsi formé. Il se précipite du carbonate de plomb et de l'acétate neutre régénéré, celui-ci est transformé de nouveau en acétate basique. Le produit ainsi obtenu porte le nom de *céruse de Clichy*.

CHROMATE DE PLOMB

$PbCrO^4$

Ce sel existe à l'état cristallisé dans la nature : il constitue le *plomb rouge de Sibérie*. On le prépare par double décomposition en mêlant des solutions de chromate de potasse et d'acétate de plomb. On obtient ainsi un précipité jaune qui est employé en peinture sous le nom de *jaune de chrome*.

Le chromate de plomb fond à la chaleur rouge; au rouge blanc, il perd environ 4 p. 100 d'oxygène. Il est facilement réduit par le charbon et l'hydrogène. Insoluble dans l'eau, il se dissout complétement dans la potasse caustique.

Caractères des sels de plomb. — Les sels de plomb solubles possèdent une saveur sucrée. Leurs solutions sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium.

La potasse et la soude les précipitent en blanc, et le précipité se dissout dans un grand excès de réactif.

L'ammoniaque y forme un précipité blanc qui ne se dissout pas dans un excès de réactif.

L'acide sulfurique donne un précipité blanc dans les solutions plombiques même très-étendues.

L'acide chlorhydrique y forme un précipité blanc de chlorure, mais ce précipité ne se produit pas dans les solutions étendues.

Le chromate de potassium y forme un précipité jaune, soluble dans la potasse caustique.

Chauffés au chalumeau, sur un morceau de charbon, avec du carbonate de sodium, les sels de plomb donnent dans la flamme réductrice un globule de plomb métallique qui se laisse aplatir sous le marteau, après le refroidissement.

CUIVRE

Les minerais de cuivre les plus abondants sont les sulfures doubles de cuivre et de fer, qu'on désigne sous le nom de *pyrites cuivreuses :* leur traitement est assez compliqué. Nous n'en indiquerons ici que le principe.

On commence par griller les pyrites cuivreuses, disposées en tas, dans le but de chasser une portion du soufre et d'oxyder une partie du fer, qui est plus avide d'oxygène que le cuivre. Le minerai grillé qui renferme des sulfures non attaqués, de l'oxyde ferrique, des sulfates de fer et de cuivre, est additionné de silice ou de calcaire, suivant la nature de la gangue, et est fondu dans des fours à cuve où l'on entasse à la fois le combustible et le minerai. Les sulfates sont réduits par le charbon

Digitized by Google

et par le soufre des sulfures. L'oxyde ferrique, ramené à l'état d'oxyde ferreux, se combine à la silice et passe dans le laitier sous forme de silicate, au-dessous desquels se rassemble un sulfure de cuivre beaucoup moins riche en sulfure de fer que la pyrite primitive : ce produit est la *matte*.

Après l'avoir cassée, on soumet la matte, disposée en tas, à des grillages répétés, qui ont pour but d'oxyder le soufre et ce qui reste de fer. On fond ensuite de nouveau, avec du quartz, et l'on obtient du silicate ferreux qui se sépare sous forme de laitier, et une masse métallique renfermant de 90 à 94 p. 100 de cuivre encore allié à du fer, du plomb, de l'arsenic, du soufre, etc. Ce produit constitue le *cuivre noir*.

On le fond dans un four à réverbère : l'oxygène de l'air se porte sur le cuivre pour former de l'oxyde, et celui-ci est réduit peu à peu par les métaux étrangers et par le soufre que la masse de cuivre renferme encore : ces oxydes se séparent sous forme de scories et de crasses qu'on enlève. Le cuivre, rassemblé dans une cavité cylindrique creusée dans le fourneau, se solidifie lorsque l'ouvrier projette de l'eau froide à la surface du métal fondu, et est enlevé sous forme de disques auxquels on donne le nom de *cuivre rosette*. Ainsi obtenu, ce cuivre est cassant, propriété qu'il doit principalement au protoxyde dont il est encore imprégné.

On le fond finalement sous une couche de charbon pour obtenir le cuivre rouge ductile.

On nomme *cuivre de cément* du cuivre précipité d'une solution de sulfate de cuivre par le fer métallique. Il est très-pur.

Propriétés du cuivre. — Ce métal possède une couleur rouge caractéristique, que tout le monde connaît. Il cristallise en cubes par fusion. Par voie galvanique, on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres réguliers. Il fond vers 1150°.

Sa densité varie entre 8,85 et 8,95. Il est très-malléable, très-ductile, très-tenace.

On parvient à le volatiliser à la chaleur du chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Dans l'air sec, il se maintient sans altération à la température

ordinaire ; mais il absorbe l'oxygène en présence de l'humidité et du gaz carbonique. Il se forme alors, à la surface du métal, des taches vertes qui constituent un hydrocarbonate de cuivre; c'est le produit désigné communément sous le nom de *vert-de-gris*.

A une température élevée, le cuivre absorbe l'oxygène avec avidité et se convertit en oxyde cuivrique noir, si l'oxygène est en excès. Dans le cas contraire, il se forme de l'oxyde cuivreux rouge. L'oxydation est favorisée par l'état de division du métal.

Expérience. Je projette sur un têt à rôtir, médiocrement chauffé, du cuivre pulvérulent provenant de la décomposition de l'acétate de cuivre. En approchant du métal un charbon allumé, de manière à le chauffer en un point, je vois se former là une tache noire d'oxyde, qui s'étend rapidement par suite des progrès de l'oxydation.

En présence des acides ou de l'ammoniaque, le cuivre attire l'oxygène rapidement à la température ordinaire.

Expérience. Dans un flacon bouché à l'émeri, on introduit de l'ammoniaque et de la tournure de cuivre, et l'on agite vivement. La liqueur ammoniacale se colore en bleu. Si l'on débouche ensuite le flacon, sous l'eau on voit celle-ci remonter, parce qu'il s'est fait un vide par suite de l'absorption de l'oxygène. La liqueur bleue tient en dissolution de l'oxyde de cuivre ammoniacal et de l'azotite de cuivre. (Schœnbein, Peligot).

OXYDE CUIVREUX

Cu^2O

On le trouve dans la nature, tantôt en masses vitreuses, tantôt sous forme de beaux octaèdres rouges.

On l'obtient ordinairement par la voie humide en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre avec du sucre : il se précipite une poudre cristalline d'un rouge vif qui est l'oxyde cuivreux anhydre. Chauffé au contact de l'air, cet oxyde absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde cuivrique.

Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique à une solution de chlorure cuivreux, il se forme un précipité jaune qui est un hydrate cuivreux.

Digitized by Google

OXYDE CUIVRIQUE

CuO

Deux procédés sont usités pour la préparation de ce corps important : calcination du cuivre à l'air ; calcination du nitrate cuivrique. Le premier fournit un oxyde noir, grenu, compacte ; le second, une poudre fine d'un noir foncé.

L'oxyde cuivrique est réduit facilement par le charbon et par l'hydrogène, avec formation de gaz carbonique ou d'eau.

Il forme avec l'eau un hydrate $CuH^2O^2 = CuO,H^2O$ qui se précipite sous forme d'un magma épais, bleu-clair, lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution cuivrique.

SULFURES DE CUIVRE

Ils sont au nombre de deux et correspondent aux oxydes. Le sulfure cuivreux Cu^2S se trouve dans la nature, sous forme de cristaux d'un gris d'acier, fusibles, et qui se laissent couper au couteau.

Expérience. Dans un ballon renfermant du soufre en ébullition, je laisse tomber de la limaille de cuivre. Il se manifeste une vive incandescence, due à la combinaison du cuivre avec le soufre.

CHLORURES DE CUIVRE

Pour préparer le *chlorure cuivreux* Cu^2Cl^2, on fait bouillir du cuivre en tournure avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant, de temps en temps, une petite quantité d'acide azotique. L'eau régale formée convertit le cuivre en chlorure cuivrique, qui est réduit par l'excès de cuivre, au sein de la liqueur bouillante. On obtient, dans ces conditions, une liqueur brune qui, par une ébullition prolongée, peut devenir presque incolore. C'est une solution de chlorure cuivreux dans l'acide chlorhydrique qu'il est nécessaire de maintenir en excès. En ajoutant de l'eau à cette liqueur, on obtient un précipité blanc cristallin de

chlorure cuivreux. Celui-ci est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'ammoniaque en formant une liqueur qui se maintient incolore en vase clos en présence d'un excès de cuivre, mais qui se colore rapidement à l'air en attirant l'oxygène.

Expérience. J'introduis du chlorure cuivreux ammoniacal dans un tube rempli d'oxyde de carbone et placé sur la cuve à mercure. Je bouche avec le pouce l'orifice du tube, j'agite vivement et je reporte le tube sur le mercure. En débouchant, je vois celui-ci s'élancer jusqu'au sommet : l'oxyde de carbone a été absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal.

Le *chlorure cuivrique* $CuCl^2$ s'obtient en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique, ou du cuivre dans l'eau régale. On obtient une solution verte qui laisse déposer, après concentration, de beaux prismes rhomboïdaux d'un vert bleuâtre, renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation.

SULFATE DE CUIVRE

$$CuSO^4 + 5H^2O$$

Ce sel est le *vitriol bleu* ou *couperose bleue* des anciens chimistes. Il est le produit de diverses opérations industrielles, telles que le grillage des minerais sulfurés de cuivre, la décomposition par le cuivre du sulfate d'argent qui résulte de l'affinage de l'or, c'est-à-dire du traitement par l'acide sulfurique des monnaies d'argent renfermant de l'or.

Le sulfate de cuivre, qui provient du grillage des minerais de cuivre, renferme souvent des quantités plus ou moins considérables de sulfate ferreux. Les deux sels cristallisent ensemble, sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, renfermant 7 molécules d'eau de cristallisation. On nomme ce mélange *vitriol de Salzbourg.*

Le sulfate de cuivre cristallise en parallélipipèdes, appartenant au système du prisme dissymétrique. Ces cristaux sont d'un beau bleu; ils renferment 5 molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air sec, ils s'effleurissent à la surface. Chauffés

Digitized by Google

à 100°, ils perdent 4 molécules d'eau ; la cinquième ne se dégage qu'à 243°. Le sel anhydre est blanc.

Le sulfate de cuivre se dissout dans l'eau en formant une liqueur d'un beau bleu. Il est insoluble dans l'alcool.

CARBONATES DE CUIVRE

En mêlant à froid des solutions de carbonate de sodium et de sulfate de cuivre, on obtient un précipité vert bleuâtre, en même temps que du gaz carbonique devient libre. Ce précipité devient vert par le lavage à l'eau chaude. On le désigne sous le nom de vert minéral. On peut l'envisager comme une combinaison d'une molécule de carbonate de cuivre avec une molécule d'hydrate de cuivre. Une semblable combinaison existe dans la nature et constitue la *malachite*. L'*azurite* ou *bleu de montagne*, qui cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, d'un beau bleu, peut être envisagée comme une combinaison de 2 molécules de carbonate cuivrique et d'une molécule d'hydrate.

ALLIAGES DE CUIVRE

Le cuivre forme plusieurs alliages très-importants. Le *laiton* est un alliage de cuivre et de zinc, renfermant des proportions variables de ce dernier métal, ordinairement $\frac{1}{3}$ de zinc sur $\frac{2}{3}$ de cuivre. Le laiton renferme souvent une petite proportion d'étain et même de plomb.

Le *bronze* ou *l'airain* constitue un alliage de cuivre et d'étain. (Voy. pour la composition des principales espèces de bronze le tableau de la page 234.) Tandis que le laiton est malléable et ductile, le bronze est au contraire cassant lorsqu'il s'est refroidi lentement. Mais, chose curieuse, il devient malléable par la trempe, c'est-à-dire lorsqu'il est plongé dans l'eau froide après avoir été chauffé au rouge.

Parmi les autres alliages du cuivre, signalons encore le maillechort dont on fait des couverts. Il renferme 25 de zinc, 25 de nickel sur 50 de cuivre.

Digitized by Google

Caractères des sels cuivriques. — Ils sont bleus ou verts. Leurs solutions précipitent en brun noir par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium. Un excès de ce dernier réactif ne dissout pas le précipité.

La potasse y forme un précipité épais d'un bleu clair, insoluble dans un excès de réactif. L'ammoniaque y forme d'abord un précipité blanc bleuâtre, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque avec une riche couleur bleu de ciel. On nomme cette liqueur *eau céleste*.

Le ferrocyanure de potassium donne, dans les sels cuivriques, même très-étendus, un précipité brun marron.

Une lame de fer qu'on plonge dans une solution cuivrique se couvre à l'instant d'une pellicule de cuivre métallique.

MERCURE

Le mercure se rencontre dans la nature à l'état natif et surtout à l'état de combinaison avec le soufre. Le sulfure de mercure ou cinabre naturel constitue le principal minerai de mercure. On le trouve dans différentes localités de l'Europe et de l'Amérique, principalement à Almaden, en Espagne; à Idria, en Illyrie; à Saint-José, en Californie.

Le traitement de ce minerai est très-simple. Il consiste à griller le sulfure dans des fours particuliers et au milieu d'un courant d'air. Le soufre s'oxyde et passe à l'état de gaz sulfureux, le mercure devient libre; il prend la forme de vapeur et est conduit, avec les gaz de la combustion, soit dans des chambres de condensation, soit dans de longues rangées d'allonges (aludelles) où le mercure se condense.

On peut aussi réduire le cinabre par le fer ou par la chaux.

Pour purifier le métal ainsi obtenu, on le filtre à travers des toiles de coutil ou des peaux de chamois. On le transporte ordinairement dans des bouteilles en fer forgé.

Le mercure du commerce est presque toujours allié à de pe-

tites quantités d'autres métaux, tels que le plomb, l'étain, le cuivre, le bismuth. A l'état impur, il ne présente pas une surface aussi brillante que lorsqu'il est pur; de plus, il ne coule pas aussi facilement, et ses gouttelettes s'allongent en pointe; il fait la queue, comme on dit. Pour le purifier, on le distille, opération qui exige quelques précautions.

On peut aussi purifier le mercure en le faisant digérer pendant quelques jours avec le trentième de son poids environ d'acide azotique du commerce, étendu de son poids d'eau; on décante ensuite la liqueur aqueuse et on lave le mercure, d'abord à l'eau chaude acidulée d'acide azotique, puis à l'eau pure, et on le fait sécher.

Dans cette opération, l'acide azotique enlève les métaux étrangers plus oxydables que le mercure, et qui déplacent le mercure de sa solution dans l'acide azotique.

Propriétés du mercure.—Il est liquide et se solidfie à —40°. Le mercure solidifié à cette basse température est malléable et présente une densité de 14,4. La densité du mercure liquide est égale à 13,595. Il bout à 350° du thermomètre à air. Sa vapeur est incolore et possède une densité de 6,976.

Il est inaltérable au contact de l'air, à la température ordinaire. A 300°, il absorbe l'oxygène lentement et se convertit en une poudre rouge que les anciens nommaient *précipité per se*, et qui est l'oxyde mercurique.

Le mercure se combine avec le chlore, le brome et l'iode à la température ordinaire.

OXYDES DE MERCURE

On en connaît deux, un oxyde mercureux Hg^2O et un oxyde mercurique HgO.

Pour préparer le premier, on fait digérer du calomel ou chlorure mercureux avec de la potasse caustique; on obtient une poudre noire. Ce corps est très-instable. Par l'action de la lumière ou par une température supérieure à 100°, il se dédouble en oxyde mercurique et en mercure.

Digitized by Google

L'oxyde mercurique s'obtient par voie sèche ou par voie humide.

Le premier procédé consiste à décomposer l'azotate mercurique par la chaleur. On place le sel dans une fiole qu'on chauffe graduellement au bain de sable jusqu'à ce que le dégagement de vapeurs rouges ait cessé.

L'oxyde ainsi préparé est une poudre rouge orangé, grenue, cristalline.

Par voie humide, on prépare l'oxyde mercurique en décomposant par la potasse une solution de chlorure mercurique. On obtient un précipité jaune qui est de l'oxyde mercurique anhydre.

Lorsqu'on le chauffe, l'oxyde mercurique prend d'abord une couleur rouge foncée et se décompose, si la température s'élève au-dessus de 400°, en oxygène et en mercure.

L'oxyde mercurique cède son oxygène à une foule de corps tels que le charbon, le soufre, le phosphore, qu'il oxyde avec énergie. Chauffé avec le soufre, il produit une explosion. Dans ces réactions, l'oxyde jaune, très-divisé, est attaqué plus facilement que l'oxyde rouge.

SULFURE MERCURIQUE

HgS

Ce corps est le cinabre, qu'on trouve dans la nature le plus souvent sous forme de masses compactes, quelquefois en cristaux rhomboédriques, rouges, transparents. On fabrique le cinabre en combinant directement le soufre avec le mercure. Cette combinaison s'accomplit lorsqu'on triture les deux corps ensemble, à froid, dans le rapport de 100 parties de mercure et de 18 parties de soufre. On obtient ainsi une masse noire qu'on sublime dans des vases de fonte.

Le cinabre, préparé par sublimation, se présente sous forme de masses d'un rouge foncé, à texture fibreuse et cristalline. Sa densité est égale à 8,124. A une température élevée, il se volatilise sans fondre. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme bleue, et donne du gaz sulfureux et du mercure métallique. L'acide sulfu-

rique bouillant le décompose avec formation de gaz sulfureux et de sulfate. L'acide azotique l'attaque à peine, même à la température de l'ébullition.

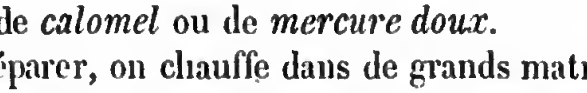
On nomme *vermillon* un sulfure de mercure très-divisé et présentant une riche coloration écarlate. Pour l'obtenir, on triture, pendant quelques heures dans un mortier, 300 parties de mercure, 114 parties de fleur de soufre, et on ajoute au sulfure noir ainsi formé 75 parties de potasse et 400 parties d'eau. On maintient ce mélange à une température de 45° environ, en le triturant avec un pilon. Dès que le précipité a atteint une belle nuance écarlate, on le lave rapidement à l'eau chaude et on le sèche.

CHLORURE MERCUREUX OU CALOMEL

Hg^2Cl^2

On fait un grand usage du chlorure mercureux en médecine sous le nom de *calomel* ou de *mercure doux*.

Pour le préparer, on chauffe dans de grands matras de verre, au bain de sable, un mélange intime de sulfate mercureux et de chlorure de sodium. Le chlorure mercureux, qui est volatil, se sublime. Il prend naissance par double décomposition.



$$Hg^2SO^4 + 2NaCl = Hg^2Cl^2 + Na^2SO^4$$

On l'obtient ainsi en masses compactes et cristallines. Lorsqu'on chauffe fortement du calomel et qu'on dirige sa vapeur dans un grand récipient en grès, elle se condense, au milieu d'une grande masse d'air, en une poudre impalpable, qui est le *calomel à la vapeur*. On se sert de préférence de ce produit pour l'usage médical.

On peut aussi préparer le calomel par voie humide, en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure de sodium à une solution d'azotate mercureux. On obtient un précipité blanc, caillebotté, qu'on lave et qu'on fait sécher.

Préparé par la voie sèche, le calomel se présente en masses denses fibreuses cristallines, légèrement translucides, présentant d'un côté une surface lisse et de l'autre des aspérités formées

par les pointements des cristaux. Exposé à la lumière, il devient jaune et même gris à la longue, en se décomposant partiellement. Sa densité est égale à 7,17. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 8,35. Il fond et se volatilise à la même température. Lentement sublimé, il cristallise en prismes à base carrée.

Le calomel est insoluble dans l'eau.

Expérience. J'ajoute à du calomel une solution d'iodure de potassium : par l'agitation, la poudre blanche se convertit en une poudre verte d'iodure mercureux.

En versant un excès d'iodure de potassium, je vois la poudre disparaître à son tour et faire place à un précipité gris qui est du mercure métallique. L'iodure mercureux d'abord formé s'est dédoublé en iodure mercurique qui s'est dissous dans l'iodure de potassium et en mercure.

CHLORURE MERCURIQUE OU SUBLIMÉ CORROSIF

$HgCl^2$

On le prépare par double décomposition, en chauffant au bain de sable un mélange de sulfate mercurique et de chlorure de sodium. Le chlorure mercurique se *sublime* à la voûte des matras, qui sont enterrés dans le sable jusqu'au col.

$$HgSO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + HgCl^2$$

A la fin de l'opération, on donne un coup de feu, de manière à agglomérer, par un commencement de fusion, le sublimé qui recouvre la voûte des matras.

Un autre procédé de préparation consiste à faire arriver un courant de chlore dans du mercure chauffé. La combinaison s'effectue avec dégagement de lumière.

Le chlorure mercurique préparé par la voie sèche se présente sous forme de masses blanches, compactes, cristallines, friables, d'une densité égale à 6,5. Il possède une saveur âcre, styptique, très-désagréable. C'est un poison très-énergique. Il fond à environ

Digitized by Google

265° et bout vers 295°. La densité de sa vapeur est égale à 9,42. Par voie de sublimation, on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres à base rectangle.

Le sublimé corrosif est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Par le refroidissement d'une solution aqueuse, saturée à chaud, il se dépose en longs prismes qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit. Ces cristaux sont anhydres.

La solution aqueuse de sublimé corrosif donne, avec une solution d'albumine du blanc d'œuf un précipité blanc, combinaison de chlorure mercurique et d'albumine.

Lorsqu'on ajoute un léger excès d'ammoniaque à une solution de sublimé corrosif il se forme un précipité blanc. La composition de ce corps, qu'on désigne quelquefois sous le nom de *précipité blanc*, est exprimée par la formule HgH^2AzCl.

$$\underset{\text{Chlorure mercurique.}}{HgCl^2} + 2AzH^3 = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underset{\text{Précipité blanc.}}{HgH^2AzCl}$$

On peut l'envisager comme le chlorure de mercure-ammonium c'est-à-dire comme le chlorure d'un ammonium dans lequel 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le métal diatomique mercure.

$$HgH^2AzCl = \left.\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot}{Hg}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}AzCl$$

Chlorure de mercure-ammonium.

Le sublimé corrosif forme avec les chlorures alcalins et avec le chlorure d'ammonium des combinaisons doubles cristallisables. Le chlorure double de mercure et d'ammonium $HgCl^2 + 2(AzH^4Cl) + H^2O$ est employé en médecine et connu depuis longtemps sous le nom de *sel Alembroth*, sel de *science* ou de *sagesse*.

IODURE MERCUREUX

Hg^2I^2

On prépare ordinairement ce corps en combinant directement

le mercure avec de l'iode. On prend 100 parties de mercure pour 63,5 parties d'iode, on ajoute une petite quantité d'alcool, et l'on triture jusqu'à ce que le tout soit converti en une poudre verte. Après avoir lavé cette poudre à l'alcool bouillant, on la fait sécher. C'est l'iodure mercureux.

On peut aussi préparer cet iodure par double décomposition en précipitant une solution d'azotate mercureux par l'iodure de potassium, ou en faisant réagir ce dernier corps sur le calomel (p. 364). L'iodure mercureux est un composé peu stable. La lumière le décompose, la chaleur le dédouble en mercure et en iodure mercurique. Le même dédoublement est effectué par l'action de l'iodure de potassium et des chlorures alcalins.

IODURE MERCURIQUE

HgI^2

Pour préparer ce corps, on verse une solution de 100 parties d'iodure de potassium dans une solution de 80 parties sublimé corrosif. Il se forme un beau précipité rouge écarlate qui est l'iodure mercurique.

Il est nécessaire de faire réagir les deux corps dans le rapport qui vient d'être indiqué : un excès d'iodure de potassium dissoudrait l'iodure mercurique d'abord précipité.

L'iodure de potassium est très-peu soluble dans l'eau. Il est soluble dans l'alcool bouillant qui le laisse déposer par le refroidissement en petits cristaux rouges.

Expérience. Je chauffe, dans une petite cornue de verre, de l'iodure de mercure ; il fond en un liquide jaune foncé qui se prend par le refroidissement en une masse jaune. A une température plus élevée, ce liquide entre en ébullition et la vapeur se condense en un liquide foncé qui se prend en une masse jaune par le refroidissement ; en même temps il se sublime des cristaux jaunes qui sont des prismes rhomboïdaux droits. Si on les frotte avec une baguette de verre, à l'instant on les voit rougir d'abord au point de contact, puis dans la masse toute entière.

Digitized by Google

Ces deux états de l'iodure mercurique constituent un des exemples les plus curieux de dimorphisme.

AZOTATES DE MERCURE

On obtient un azotate mercureux neutre.

$$(Hg^2)''(AzO^5)^2 + 2H^2O$$

en faisant agir à froid un excès d'acide azotique étendu sur du mercure métallique. Au bout de quelque temps, il se forme dans la liqueur des prismes courts incolores qui constituent le sel neutre. Celui-ci se dissout aisément dans l'eau chargée d'acide azotique.

Lorsqu'on attaque le mercure avec un excès d'acide azotique bouillant et qu'on évapore la solution, il s'en sépare de volumineux cristaux qui constituent un azotate mercurique basique.

$$\overset{\prime\prime}{Hg}(AzO^5)^2,HgO + 2H^2O$$

Le liquide simpeux, du sein duquel les cristaux se sont déposés, renferme l'azotate mercurique neutre

$$\overset{\prime\prime}{Hg}(AzO^5)^2 + 8H^2O$$

Ce sel se dépose en grandes tables rhomboïdales incolores de la solution sirupeuse refroidie à — 15°.

Une grande quantité d'eau froide le dédouble en acide azotique qui se dissout, et en un sel basique $Hg(AzO^5)^2,2HgO + H^2O$, formant une poudre jaune qui constitue le *turbith nitreux* des anciennes pharmacopées.

SULFATES DE MERCURE

On connaît un sulfate mercureux Hg^2SO^4 et un sulfate mercurique $HgSO^4$.

On obtient le premier en chauffant une partie de mercure avec une partie d'acide sulfurique et en arrêtant l'opération

lorsque les deux tiers du mercure sont convertis en une poudre blanche cristalline. Le sulfate mercureux est peu soluble dans l'eau froide.

On prépare le sulfate mercurique en chauffant au bain de sable 1 partie de mercure avec $1\frac{1}{2}$ partie d'acide sulfurique jusqu'à dessiccation complète.

$$Hg + 2H^2SO^4 = 2H^2O + SO^2 + HgSO^4$$

Il est bon d'ajouter une petite quantité d'acide azotique avant de dessécher la matière.

Le sulfate mercurique est une poudre blanche anhydre. Il se décompose au rouge en mercure métallique, gaz sulfureux et oxygène. Le charbon le réduit facilement en mercure métallique en même temps qu'il se dégage volumes égaux de gaz carbonique et sulfureux.

Le sulfate mercurique est peu soluble dans l'eau. Une grande quantité d'eau froide le convertit en un sel basique jaune, $HgSO^4$, $2HgO$, connu sous le nom de *turbith minéral*.

Caractères des sels mercureux. — Leurs solutions sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré, en noir par la potasse et l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique y forme un précipité blanc que l'ammoniaque noircit. L'iodure de potassium y forme un précipité vert d'iodure mercureux qu'un excès d'iodure convertit en iodure mercurique qui se dissout et en mercure métallique gris.

Caractères des sels mercuriques. — Les solutions des sels mercuriques sont précipitées en noir par un excès d'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium.

La potasse y forme un précipité jaune insoluble dans un excès.

L'ammoniaque donne un précipité blanc dans la solution du sublimé corrosif.

L'acide chlorhydrique ne les précipite pas. Le fer, le zinc, le cuivre, précipitent le mercure des solutions mercureuses ou mercuriques. Une lame de cuivre s'y couvre d'une enduit gris qui blanchit et devient brillant par le frottement.

Digitized by Google

ARGENT

Ce métal se rencontre dans la nature à l'état natif, et à l'état de combinaison dans une foule de minéraux.

Parmi ces combinaisons, nous citerons : le sulfure, les sulfo-antimoniures et les sulfo-arséniures, l'antimoniure, le chlorure, le bromure, l'iodure, le séléniure, le tellurure, enfin l'amalgame d'argent.

L'argent se rencontre en petite quantité dans une foule de galènes et de pyrites cuivreuses.

Pour extraire l'argent des galènes, on commence par traiter celles-ci pour plomb (p. 345). Le plomb argentifère (plomb d'œuvre) ainsi obtenu est ensuite soumis à la coupellation (p. 346).

Les minerais d'argent exempts de plomb sont traités par une méthode particulière qu'on nomme *amalgamation*, puisqu'elle repose sur l'emploi du mercure métallique qui dissout l'argent.

Nous ne pouvons indiquer ici que le principe de cette méthode. Elle consiste à transformer l'argent en chlorure par le grillage du minerai en poudre avec du sel marin, et à réduire ensuite le chlorure d'argent par le fer en présence du mercure. Le sulfure de cuivre que renferme le minerai se convertit en chlorure cuivreux. L'opération s'exécute dans des tonnes dites d'amalgamation qui sont mises en mouvement par une roue hydraulique. Le mercure dissout l'argent et une certaine quantité de cuivre formé par la réduction du chlorure cuivreux. On l'introduit dans des poches en coutil, au travers desquelles passe par la compression, l'excès de mercure, allié à une très-petite quantité de métaux étrangers, tandis qu'un amalgame pâteux d'argent et de cuivre reste dans les poches. On place cet amalgame sur des assiettes que l'on chauffe dans un fourneau : le mercure se volatilise et est recueilli de nouveau. Il reste sur les

assiettes un alliage d'argent et de cuivre que l'on purifie, soit par coupellation, soit par affinage.

La coupellation consiste à fondre l'argent impur avec du plomb, opération que nous avons décrite à la page 346. L'affinage s'exécute en fondant l'argent dans une calotte hémisphérique en fonte, revêtue intérieurement d'une couche épaisse de marne et de cendres de bois. C'est une coupelle poreuse, où se trouve placé le métal fondu, et qui absorbe les oxydes formés par l'action de l'air sur le plomb et le cuivre alliés à l'argent. Celui-ci finit par rester pur dans la coupelle.

Propriétés de l'argent. — L'argent est le plus blanc et le plus brillant de tous les métaux usuels. Après l'or, c'est aussi le plus malléable et le plus ductile (voir p. 228).

Il fond vers 1000°. Fondu, il possède la singulière propriété de dissoudre l'oxygène, dont il absorbe environ 22 fois son volume. En se solidifiant, il le laisse dégager de nouveau. A la très-haute température du chalumeau à gaz oxygène, il se volatilise.

L'argent est inaltérable à l'air.

Il absorbe l'ozone pour se convertir en bioxyde Ag^2O^2. Il se combine aussi directement avec l'eau oxygénée pour former des hydrates argenteux et argentique. (Weltzien.)

Il décompose l'acide iodhydrique en solution concentrée avec dégagement d'hydrogène et avec formation d'iodure d'argent. (Deville.)

OXYDE D'ARGENT

Ag^2O

Parmi le oxydes d'argent, nous ne décrirons que le protoxyde qui se précipite à l'état anhydre, lorsqu'on ajoute de la potasse exempte de chlorure à une solution d'azotate d'argent.

C'est un dépôt floconneux brun olive, qui forme une poudre brune, après dessiccation.

L'oxyde d'argent se décompose très-facilement par la chaleur en argent et en oxygène. Il est réduit par l'hydrogène au-dessous

de 100°. Récemment précipité, il est un peu soluble dans l'eau. C'est une base énergique qui neutralise parfaitement les acides et qui déplace l'oxyde de cuivre de ses sels.

Lorsqu'on fait digérer l'oxyde d'argent avec l'ammoniaque, on le convertit en une poudre noire, très-explosive, qui est connue sous le nom d'argent fulminant. Sa composition n'est pas encore bien connue.

A l'oxyde argentique correspond le sulfure Ag^2S, qu'on trouve dans la nature, cristallisé en octaèdres réguliers, ordinairement modifié par des facettes. Il est mou et se laisse rayer par l'ongle. L'argent et le soufre se combinent d'ailleurs aisément par voie de fusion.

CHLORURE D'ARGENT

$AgCl$

Les minéralogistes le désignent sous le nom d'argent corné. On le trouve quelquefois cristallisé en cubes ou en octaèdres. Il se forme directement lorsqu'on chauffe l'argent dans un courant de gaz chlore. On le prépare ordinairement par double décomposition en versant de l'acide chlorhydrique ou une solution de chlorure de sodium dans une solution d'azotate d'argent. On obtient ainsi un précipité blanc, caillebotté, qui prend une teinte violacée lorsqu'il est exposé à l'action de la lumière. Ce changement de couleur est dû à une décomposition partielle.

Le chlorure d'argent fond vers 260°. Il se prend par le refroidissement en une masse cornée, grise, qui se laisse couper au couteau.

Expérience. Qu'on dépose du chlorure d'argent récemment précipité et encore humide sur une lame de zinc : au bout de quelques instants, on voit apparaître une teinte grise sur les bords du chlorure d'argent. Bientôt la masse tout entière de ce corps est convertie en une poudre gris foncé, qui est de l'argent très-divisé. Il s'est formé du chlorure de zinc.

Cette réduction s'accomplit plus rapidement encore lorsqu'on

humecte avec de l'acide chlorhydrique étendu le chlorure d'argent déposé sur la lame de zinc.

Lorsqu'on fond le chlorure d'argent avec les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins, il est réduit en argent métallique : il se dégage de l'oxygène, et il se forme un chlorure alcalin.

Le chlorure d'argent récemment précipité se dissout facilement dans une solution d'ammoniaque. Sec, il absorbe abandamment le gaz ammoniac.

Il se dissout aussi dans la solution des hyposulfites alcalins.

IODURE D'ARGENT

AgI

On l'obtient sous forme d'un précipité jaune en ajoutant une solution d'iodure de potassium à une solution d'azotate d'argent. Il noircit à la lumière. Il est très-peu soluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue du chlorure d'argent.

AZOTATE D'ARGENT

$AgAzO^3$

Pour préparer ce sel, on dissout l'argent dans l'acide azotique. Si le métal est pur, on obtient une solution incolore qui laisse déposer, après concentration et refroidissement, de larges lames incolores qui sont de l'azotate d'argent anhydre. En employant de l'argent monnayé, on obtient une solution bleue renfermant, indépendamment de l'azotate d'argent, de l'azotate de cuivre. Pour enlever ce dernier, il suffit d'évaporer la liqueur à siccité, et de chauffer le résidu de manière à le maintenir en fusion pendant quelque temps. L'azotate de cuivre est décomposé, l'azotate d'argent résiste et reste mélangé avec de l'oxyde cuivrique, dont on le débarrasse en le dissolvant dans l'eau.

L'azotate d'argent fondu constitue la *pierre infernale*. Ce sel se dissout dans son poids d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. La solution est neutre. Exposée au con-

Digitized by Google

tact de l'air, elle noircit, comme font d'ailleurs les cristaux et le sel fondu, par suite d'une réduction partielle due à l'action des matières organiques suspendues dans l'air.

Elle noircit de même la peau par l'effet d'une action du même genre.

L'hydrogène réduit lentement la solution d'azotate d'argent, avec dépôt d'argent métallique. (Beketoff.)

Caractères des sels d'argent. — Les solutions des sels d'argent sont précipitées en noir par l'hydrogène sulfuré et par le sulfure d'ammonium.

La potasse y forme un précipité vert olive d'oxyde d'argent, insoluble dans un excès de réactif.

L'ammoniaque ne les précipite pas.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles y forment un précipité blanc de chlorure, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique froid ou bouillant.

L'iodure de potassium y forme un précipité jaune à peu près insoluble dans l'ammoniaque.

Essais d'argent. — On nomme ainsi les méthodes qui servent à l'analyse des alliages d'argent et de cuivre, formant les monnaies, les médailles et les objets d'argenterie ou de bijouterie. Ces essais peuvent se faire par la voie sèche ou par la voie humide.

L'essai par la voie sèche consiste dans l'opération qu'on nomme *coupellation* (*fig.* 98). Pour l'exécuter, on fond, dans une coupelle en poudre d'os chauffée au rouge dans la moufle d'un fourneau à réverbère, une certaine quantité de plomb métallique, puis on dépose sur le métal fondu une quantité pesée de l'alliage d'argent et de cuivre qu'on a soin d'envelopper dans un petit morceau de papier. Cet argent se dissout dans le plomb fondu et l'on obtient ainsi un alliage ternaire qui est exposé, au rouge, à l'action de l'air. Dans ces conditions, le plomb et le cuivre s'oxydent ; l'oxyde de plomb fond et la litharge fondue, qui doit être en grand excès par rapport à l'oxyde de cuivre, dissout celui-ci et est absorbée avec lui par la coupelle poreuse. Le phénomène de l'éclair (page 349) indique la fin de l'opération.

L'essai par voie humide consiste à ajouter à la dissolution azotique d'un poids donné d'argent allié à du cuivre, une solution titrée de chlorure de sodium, c'est-à-dire une solution ren-

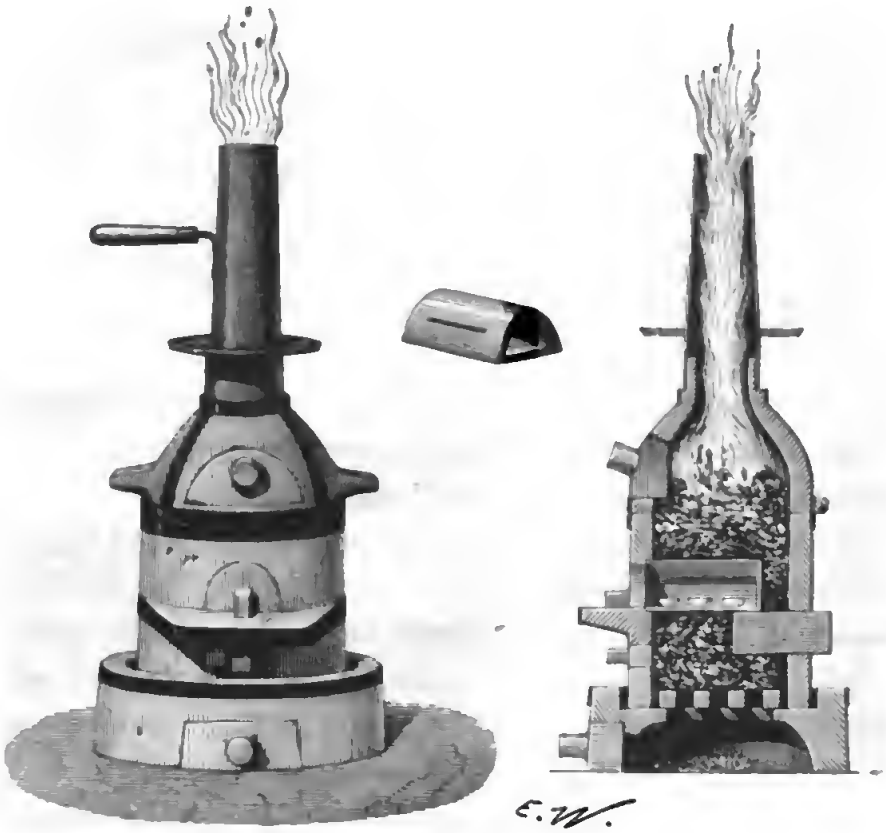


Fig. 98.

fermant, dans 1 litre, un poids exactement connu de ce composé. On ajoute cette solution avec précaution, jusqu'à ce qu'elle ne détermine plus de précipité de chlorure d'argent, et l'on calcule la quantité d'argent, par le *volume* de la solution titrée qu'il a fallu y ajouter pour précipiter complétement l'argent à l'état de chlorure. Comme ce dernier se dépose facilement au sein d'une liqueur qu'on a eu soin d'agiter, il est facile de saisir le terme de l'opération, c'est-à-dire le moment précis où tout l'argent est précipité et où il convient d'arrêter l'addition de la liqueur titrée.

Digitized by Google

OR

L'or est un des métaux les plus anciennement connus. On le rencontre presque toujours à l'état natif, soit dans des filons ou des veines, soit dans des sables. On l'extrait de ces derniers à l'aide de lavages qui entraînent les parties plus légères que l'or. Pour extraire l'or des roches quartzeuses aurifères, on broie celles-ci de manière à les réduire en poudre et on les soumet ensuite à des lavages.

Les parcelles d'or trop petites pour pouvoir être séparées mécaniquement sont extraites à l'aide du mercure. L'amalgame ainsi obtenu étant soumis à la distillation, l'or reste.

L'or natif, aussi bien que celui qu'on extrait de divers minerais, est presque toujours allié à de l'argent. On sépare les deux métaux par la voie humide, en attaquant l'alliage soit par l'acide azotique, soit par l'acide sulfurique. Il se forme de l'azotate ou du sulfate d'argent soluble dans l'eau chaude. L'or reste à l'état pulvérulent. Il est à remarquer que l'alliage d'or et d'argent doit être riche en argent pour que ce traitement, qu'on nomme *affinage*, puisse être appliqué. Aussi est-il souvent nécessaire d'augmenter la proportion d'argent en fondant l'alliage avec ce métal.

Un alliage d'or et d'argent riche en or peut aussi être attaqué par l'eau régale. Les deux métaux se convertissent en chlorure. Celui d'argent est insoluble ; celui d'or se dissout. Lorsqu'on ajoute du sulfate ferreux à la solution jaune du chlorure d'or, on obtient un précipité d'or métallique, le chlore du chlorure s'étant porté sur une portion du fer du sulfate ferreux, qui s'est ainsi transformé en sel ferrique.

Propriétés de l'or. — L'or pur est d'un beau jaune, en feuilles minces, il est translucide et laisse passer une lumière verte. Sa densité est égale à 19,5. C'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. Il est assez mou.

Digitized by Google

Il est inaltérable à l'air, à toutes les températures. Les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, phosphorique ne l'attaquent ni à chaud ni à froid. L'eau régale le dissout.

Expérience. J'introduis dans un tube bouché quelques feuilles d'or battu et j'y ajoute de l'acide chlorhydrique. Je chauffe. L'or résiste et conserve son éclat.

Dans un second tube, je fais bouillir des feuilles d'or avec de l'acide azotique pur. Le métal n'est point attaqué. Mais en mêlant les deux liquides, je vois l'or se dissoudre à l'instant avec dégagement de vapeurs rouges. Il s'est formé du chlorure d'or qui colore la liqueur en jaune.

On connaît deux composés d'or et d'oxygène, savoir : un protoxyde Au^2O et un peroxyde Au^2O^3. Ce dernier peut former des combinaisons avec les bases. Lorsqu'on ajoute de la magnésie à une solution de chlorure aurique, on obtient un précipité jaune insoluble qui est un aurate magnésique. Décomposé par l'acide azotique étendu, il laisse un hydrate aurique. Cet hydrate est jaune. Il perd son eau facilement et se convertit en une poudre d'un brun noir qui est l'oxyde aurique anhydre. Ce dernier est très-peu stable. Il se décompose à la lumière, et facilement par l'action de la chaleur, à 250° environ.

CHLORURES D'OR

On obtient un *chlorure aureux* AuCl, sous forme d'une poudre insoluble jaune, en chauffant le chlorure aurique à 230°.

Le perchlorure d'or ou chlorure aurique $AuCl^3$ s'obtient par dissolution du métal dans l'eau régale. Après concentration, la liqueur se prend en une masse cristalline rouge foncé, déliquescente.

La solution de chlorure aurique est d'un jaune brun lorsqu'elle est concentrée, d'un jaune pur lorsqu'elle est étendue. Elle est décomposée par la lumière. Elle colore la peau en violet. Elle est réduite par un grand nombre de corps. Le phosphore, les acides

hypophosphoreux, phosphoreux, sulfureux en précipitent de l'or métallique. Il en est de même de la plupart des métaux qui s'emparent du chlore et mettent l'or en liberté. En ajoutant une solution de sulfate ferreux à une solution de chlorure aurique, on obtient immédiatement un précipité brun d'or métallique (p. 375).

Le chlorure aurique se dissout dans l'éther qui l'enlève à la solution aqueuse lorsqu'on agite ces deux liqueurs.

Expérience. A une solution de chlorure aurique j'ajoute un mélange de chlorure stanneux et de chlorure stannique en solution : il se forme un précipité floconneux d'une nuance pourpre plus ou moins pure suivant la concentration des liqueurs et les proportions du mélange ; c'est le *pourpre de Cassius*, composé fréquemment employé dans la peinture sur verre et sur porcelaine. Il renferme de l'étain, de l'or, de l'oxygène et de l'hydrogène. Sa constitution n'est pas bien connue.

Le chlorure aurique forme des combinaisons cristallines avec les chlorures alcalins. En évaporant, jusqu'à pellicule, un mélange de chlorure d'or et de chlorure de sodium, on obtient par le refroidissement des cristaux jaunes qui renferment $NaCl, AuCl^3 + 2H^2O$.

Dorure. — L'or s'allie facilement au mercure. On se sert de cet amalgame pour la dorure des objets en cuivre ou en argent. Après avoir décapé les pièces, on les frotte avec une brosse en fils de laiton, trempée d'abord dans une solution d'azotate mercureux, puis dans l'amalgame. On chauffe ensuite les pièces, le mercure se volatilise, et l'or reste. C'est la *dorure au mercure.* La *dorure au trempé* consiste à recouvrir les objets en cuivre d'une couche d'or en les trempant dans une solution bouillante de carbonate et de phosphate de sodium additionnée de chlorure d'or.

La *dorure galvanique* s'effectue en plongeant la pièce que l'on veut dorer dans un bain de cyanure double d'or et de potassium et on la met en communication avec le pôle négatif d'une pile. Le pôle positif est formé par une lame d'or qui plonge de même dans le bain. Quand le courant passe, la pièce se recouvre d'une

couche uniforme et adhérente d'or. A mesure que le métal se précipite de la solution, il est remplacé par une quantité équivalente du métal, qui forme le pôle positif et qui se dissout. Le bain conserve ainsi une composition constante. Le même procédé est applicable à l'argenture galvanique.

PLATINE

Le platine se rencontre dans la nature à l'état natif, le plus souvent dans des sables d'alluvion. Ses principaux gisements sont situés dans les monts Ourals, au Brésil et dans la Nouvelle-Grenade. Les minerais de platine, extraits des sables par des lavages, renferment, indépendamment de 73 à 86 p. 100 de ce métal, divers autres métaux tels que l'iridium, le palladium, le rhodium, l'osmium, le ruthénium, l'or, le fer, le cuivre; un alliage, l'osmiure d'iridium, et divers minéraux tels que le fer titané, le fer chromé, les pyrites, etc. Pour en retirer le platine, on le traite d'abord par l'eau régale étendue qui enlève l'or et le fer; puis on le chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré en ajoutant peu à peu de l'acide azotique. L'eau régale formée dissout le platine et quelques-uns des métaux qui l'accompagnent, et laisse l'osmiure d'iridium. La solution, préalablement neutralisée par le carbonate sodique, est traitée par une solution de cyanure de mercure; il se précipite du cyanure de palladium. La liqueur filtrée étant additionnée d'une solution de chlorure d'ammonium, il se forme un abondant précipité jaune cristallin, chlorure double d'ammonium et de platine, auquel est mélangée ordinairement une petite quantité de chlorure double d'ammonium et d'iridium. Calciné au rouge sombre, ce précipité laisse un résidu gris terne, poreux; c'est *l'éponge de platine*. Il renferme une petite quantité d'iridium.

Pour donner de la cohérence à l'éponge de platine et la convertir en un métal malléable et ductile, on opère comme il suit : on réduit en poussière l'éponge de platine dans des mortiers en bois, où on la triture avec de l'eau, de manière à la transformer

Digitized by Google

en une pâte d'une homogénéité parfaite. On introduit cette pâte dans un cylindre en laiton ou en fer, légèrement conique, et on la comprime d'abord avec un piston en bois, puis avec un piston en acier. On achève la compression en soumettant à la presse la masse déjà cohérente; ensuite on la chauffe au rouge blanc et on la forge sous le marteau, comme on fait pour le fer.

Dans ces derniers temps, M. H. Sainte-Claire Deville a proposé d'extraire le platine par la simple fusion du minerai. Il effectue cette fusion dans une excavation lenticulaire, pratiquée dans deux grands morceaux de chaux vive superposée. Dans ce fourneau, il dirige un courant de gaz de l'éclairage, dont la combustion est alimentée par de l'oxygène.

Propriétés du platine. — Le platine est doué d'un éclat blanc grisâtre. Il ne fond qu'aux plus hautes températures qu'on puisse produire. La densité du métal fondu est égale à 21,15; celle du métal forgé est de 21,5. Chauffé au rouge blanc, il se ramollit et se laisse forger et souder comme le fer.

Le platine possède la propriété curieuse de condenser les gaz à sa surface, et cette propriété est la cause de certains phénomènes chimiques qu'on a attribués au simple contact du métal.

Expérience. Dans une petite éprouvette remplie de gaz tonnant, j'introduis un morceau d'éponge de platine : les gaz oxygène et hydrogène se combinent à l'instant même avec explosion.

La propriété dont il s'agit est développée au plus haut degré dans le *noir de platine*. Sous cette forme, le métal présente un degré de division extrême. Pour préparer le noir de platine, on réduit une solution de tétrachlorure de platine par le zinc. On peut aussi faire bouillir le bichlorure de platine avec de la potasse caustique en introduisant par petites portions dans la liqueur, agitée sans cesse, de l'alcool ou de l'eau sucrée. Le platine se précipite sous forme d'une poudre noire.

Le platine est inaltérable à l'air. Il n'est pas attaqué par les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, même bouillants. Il se dissout dans l'eau régale. Les alcalis l'attaquent à une haute température au contact de l'air. Il en est de même des azotates alcalins.

On connaît deux oxydes de platine, un protoxyde PtO et un bioxyde PtO^2.

CHLORURES DE PLATINE

Ce sont les composés les plus importants du platine. Il y en a deux, un bichlorure $PtCl^2$ et un tétrachlorure $PtCl^4$.

Le bichlorure de platine s'obtient en chauffant avec précaution du tétrachlorure à une température de 200°. Il se dégage du chlore. Après le refroidissement, le résidu est épuisé par l'eau bouillante; il laisse une poudre d'un vert olive qui constitue le chlorure. Ce corps est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution chlorhydrique de bichlorure de platine, il se sépare au bout de quelque temps une poudre cristalline verte qu'on nomme le *sel vert de Magnus*. Ce corps est formé de

$$PtCl^2 + 2AzH^3$$

On peut l'envisager comme le bichlorure de platoso-diammonium :

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Pt}\\ H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2,Cl^2$$

Il dérive de deux molécules de chlorure d'ammonium $Az^2H^8Cl^2$ par la substitution d'un atome de platine diatomique à deux atomes d'hydrogène.

Le tétrachlorure de platine ou **chlorure platinique** se forme lorsqu'on dissout le platine dans l'eau régale. On obtient une solution d'un rouge brun qui laisse déposer, après concentration et refroidissement, des aiguilles d'un rouge brun. C'est du chlorure platinique hydraté. Ces cristaux perdent leur eau lorsqu'on les chauffe et se convertissent en une masse d'un rouge brun foncé qui constitue le chlorure anhydre $PtCl^4$. Exposé à l'air, ce corps en attire l'humidité. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Digitized by Google

Expérience. Dans une solution de chlorure platinique, je verse une solution de chlorure d'ammonium; il se forme immédiatement un précipité jaune cristallin, qui est un chlorure double de platine et d'ammonium.

Ce corps est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer sous forme d'octaèdres réguliers, microscopiques. Il est presque insoluble dans l'alcool. Il renferme

$$PtCl^4,2AzH^4Cl$$

En ajoutant une solution de chlorure de platine à une solution d'un sel de potassium, on obtient de même, si la liqueur n'est pas trop étendue, un précipité jaune cristallin de chlorure double de platine et de potassium

$$PtCl^4,2KCl$$

Digitized by Google

CHIMIE ORGANIQUE

—

NOTIONS GÉNÉRALES SUR LA CONSTITUTION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

La chimie organique comprend l'histoire des composés du carbone. Les plus simples sont les gaz oxyde de carbone et carbonique que nous avons déjà étudiés. Ils ne renferment l'un et l'autre qu'un seul atome de carbone. Le gaz inflammable qui se dégage de la vase des marais est dans le même cas. Il renferme un atome de carbone uni à quatre atomes d'hydrogène.

Le gaz hydrogène bicarboné ou éthylène (page 215) renferme deux atomes de carbone et quatre atomes d'hydrogène. On connaît un grand nombre d'autres composés qui ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et qu'on désigne sous le nom d'*hydrogènes carbonés* ou *carbures d'hydrogène*. Les atomes de carbone s'y accumulent en quelque sorte avec les atomes d'hydrogène. Souvent d'autres éléments viennent se joindre aux précédents pour former des molécules plus ou moins complexes. Les atomes de carbone en forment comme la charpente. Ce qui donne un cachet particulier aux combinaisons du carbone, c'est précisément cette faculté que possèdent les atomes de ce corps de s'accumuler dans une seule et même molécule, de se sonder, en quelque sorte, les uns aux autres. Nous allons entrer dans quelques développements de nature à faire comprendre le *mode de génération* et la *structure* des molécules organiques.

Digitized by Google

Composés organiques les plus simples. Leur composition prouve que le carbone est un élément tétratomique. — Considérons le plus simple des carbures d'hydrogène: le gaz des marais.

Lorsqu'on soumet ce gaz des marais à l'action du chlore, on parvient à lui enlever un ou plusieurs atomes d'hydrogène qui, se portant sur le chlore, se dégagent à l'état de gaz chlorhydrique. On observe alors ce fait curieux, d'abord signalé par M. Dumas, que chaque atome d'hydrogène qui est enlevé est remplacé par un atome de chlore. Cette *substitution* donne lieu à une série de corps chlorés qui offrent les rapports de composition les plus simples avec le gaz des marais. Celui-ci ne renferme que du carbone et de l'hydrogène. Les corps chlorés qui en dérivent par substitution forment avec lui la série suivante.

CH^4	gaz des marais.
CH^3Cl	gaz des marais monochloré (chlorure de méthyle).
CH^2Cl^2	gaz des marais bichloré.
$CHCl^3$	gaz des marais trichloré (chloroforme).
CCl^4	tétrachlorure de carbone.

Dans tous ces composés, un seul atome de carbone est uni à quatre éléments monoatomiques. On sait que les atomes de chlore et d'hydrogène sont équivalents, quant à leur puissance de combinaison. Une seule atomicité réside dans chacun d'eux : ils sont monoatomiques. Dans les composés précédents, la somme des atomes d'hydrogène et de chlore est invariablement égale à quatre, et ce nombre ne saurait être dépassé. Mais deux éléments monoatomiques peuvent être remplacés par un élément diatomique. Un atome de carbone qui s'unit à quatre atomes d'hydrogène ou de chlore peut aussi s'unir à deux atomes d'oxygène pour former le gaz carbonique,

$$C\overset{\prime\prime}{O}{}^2$$

et ce composé est *saturé* comme les précédents, car un atome d'oxygène équivaut, quant à son atomicité, à deux atomes d'hydrogène ou de chlore. Dans l'oxyde de carbone $C\overset{\prime\prime}{O}$ les affinités

du carbone ne sont point satisfaites ; aussi ce gaz peut-il s'unir directement à un atome d'oxygène pour former le gaz carbonique, ou à deux atomes de chlore pour former le gaz chloroxycarbonique.

$$C''OCl^2$$

Un atome d'azote est combiné dans l'ammoniaque à trois atomes d'hydrogène : il est triatomique, il peut donc aussi se substituer à trois atomes d'hydrogène. On connaît un corps qui, sous le rapport de la composition représente du gaz des marais dans lequel un atome d'azote tiendrait la place de trois atomes d'hydrogène. C'est ce poison redoutable qu'on désigne sous le nom d'acide prussique ou cyanhydrique et dont la composition est représentée par la formule

$$C'''AzH$$

Dans tous les composés que nous venons de mentionner, un seul atome de carbone est toujours uni à un nombre d'éléments dont les atomicités réunies atteignent toujours quatre et ne dépassent jamais ce nombre. On est en droit d'en conclure que le *carbone y joue le rôle d'un élément tétratomique*. Ce fait important peut être exprimé d'une manière saisissante si nous représentons les composés précédents par des formules atomiques développées, c'est-à-dire disposées de manière à montrer les rapports réciproques des atomes et leur saturation mutuelle. Dans ces formules une atomicité échangée contre une autre est représentée par un simple trait d'union, deux atomicités par deux traits d'union superposés, etc.

H | H-C-H | H	H | H-C-Cl | H	H | Cl-C-Cl | Cl	Cl | Cl-C-Cl | Cl
Gaz des marais.	Gaz des marais monochloré.	Gaz des marais trichloré (chloroforme).	Tétrachlorure de carbone.
O=C=O Gaz carbonique.	Cl | Cl-C=O Gaz chloroxycarbonique.	H-C≡Az Acide cyanhydrique.	

Il existe un liquide éthéré très-volatil qui représente du gaz des marais mono-iodé, c'est-à-dire du gaz des marais dans lequel un atome d'hydrogène serait représenté par un atome d'iode. C'est le corps qu'on nomme iodure de méthyle.

Expérience. Chauffons ce corps pendant longtemps dans un tube scellé avec une solution d'hydrate de potassium; il se formera peu à peu de l'iodure de potassium et la lessive contiendra un liquide volatil spiritueux qu'il sera facile de séparer par distillation, car il bout à 56°. C'est le même corps qui constitue le produit le plus volatil parmi tous ceux qui se forment par la distillation du bois : on le nomme esprit de bois.

La réaction qui lui a donné naissance est bien simple. L'iode de l'iodure de méthyle s'est porté sur le potassium. Mais l'iode étant enlevé au composé CH^3I le carbone n'est plus uni qu'à 3 atomes d'hydrogène : il n'est plus saturé. Il s'empare donc de l'oxygène et de l'hydrogène qui étaient unis au potassium dans la potasse caustique.

$$CH^3\boxed{I} + K\boxed{OH} = CH^3OH + KI$$

Remarquez que l'atome d'oxygène ne se porte point tout seul sur le groupe CH^3 qu'on nomme méthyle. Il est accompagné d'un atome d'hydrogène avec lequel il est uni dans le nouveau composé qu'on nomme hydrate de méthyle. Cet oxygène, avons-nous dit, remplace l'iode de l'iodure de méthyle, mais comme il possède deux atomicités et que le carbone déjà uni à H^3 n'en peut plus prendre qu'une seule, on voit que, prenant la place de l'iode, cet atome d'oxygène ne se fixe sur le carbone que par une seule de ses atomicités et que l'autre, restée disponible en quelque sorte, demeure saturée par l'atome d'hydrogène. Celui-ci est donc entraîné dans la combinaison et est uni non pas au carbone, mais à l'oxygène. En réalité, les choses se passent comme si un atome d'iode était remplacé par le groupe *oxhydryle* (OH) qui est monoatomique. D'après cela, les rapports entre les atomes sont représentés dans l'hydrate de méthyle par la formule suivante.

Digitized by Google

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-(OH)' \\ | \\ H \end{array}$$

Si nous comparons les trois corps CH^3Cl, CH^3I, $CH^3(OH)$ sous le rapport de leur composition, nous constatons qu'ils renferment un élément commun, savoir le groupe CH^3 qui y est uni soit à du chlore, soit à de l'iode, soit à de l'oxhydryle OH. L'expérience nous a appris, en outre, que l'iodure de méthyle peut être transformé en hydrate. Le groupe méthyle offre donc une certaine stabilité et peut passer d'une combinaison dans une autre. C'est ce qu'on exprime en disant qu'il joue le rôle de *radical*.

Expérience. Chauffons ce même iodure de méthyle avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Parmi les produits formés nous pouvons découvrir l'iodhydrate d'une base qui représente de l'ammoniaque dont un atome d'hydrogène aura été remplacé par le groupe méthyle. La potasse met cette base en liberté. Celle-ci constitue, à la température et à la pression ordinaires, un gaz très-soluble dans l eau, et doué d'une odeur ammoniacale très-vive. C'est la méthylamine. La réaction qui lui donne naissance est la suivante : L'iode s'empare d'un atome d'hydrogène de l'ammoniaque et est remplacé ensuite par le groupe AzH^2

$$CH^3I + AzH^3 = \underset{\text{Iodhydrate de méthylamine.}}{CH^3(AzH^2),HI}$$

Dans la méthylamine, la quatrième atomicité de l'atome de carbone est donc saturée par de l'azote ; mais comme cet élément est triatomique, il entraîne dans la combinaison deux atomes d'hydrogène qui saturent les deux atomicités demeurées libres. On peut donc dire que la quatrième atomicité du carbone est saturée dans la méthylamine par le groupe AzH^2. C'est ce qui est exprimé par les formules suivantes :

$$\underset{\text{Méthylamine.}}{\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-Az=H^2 \\ | \\ H \end{array}} = \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-(AzH^2) \\ | \\ H \end{array}$$

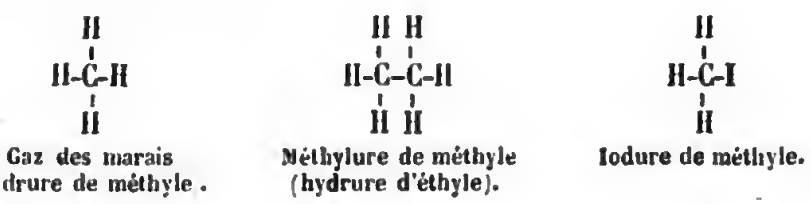
Génération des carbures d'hydrogène à plusieurs atomes de carbone. — Les composés précédents ne renferment qu'un atome de carbone. En partant d'un de ces composés, nous pouvons créer des molécules organiques plus complexes, c'est-à-dire renfermant plusieurs atomes de carbone.

Expérience. Chauffons l'iodure de méthyle avec du sodium dans des tubes scellés à la lampe. Il se formera de l'iodure de sodium, et un gaz carburé se trouvera accumulé sous une forte pression dans les tubes. Ce gaz s'échappera si nous donnons un trait de chalumeau sur la pointe effilée des tubes. C'est le méthyle. La réaction suivante lui a donné naissance.

$$2CH^3I + Na^2 = C^2H^6 + 2NaI$$

Deux molécules d'iodure de méthyle sont donc entrées en réaction, et le carbone de ces deux molécules se trouve tout entier dans le gaz carburé $C^2H^6 = (CH^3)^2$ qui résulte de la réaction.

En perdant leur iode, les deux groupes méthyliques se sont donc combinés. L'un des atomes de carbone a attiré l'autre, échangeant avec lui la quatrième atomicité devenue libre par suite de la soustraction de l'iode. L'iode de l'une des molécules d'iodure de méthyle a donc été remplacé par le carbone de l'autre qui s'est fixé sur le groupe CH^3 par une seule de ses atomicités, et a entraîné dans la combinaison les trois atomes d'hydrogène qui saturaient les trois autres. Ce fait est exprimé par les formules suivantes :



Gaz des marais (hydrure de méthyle). — Méthylure de méthyle (hydrure d'éthyle). — Iodure de méthyle.

Le mode de génération de ce nouvel hydrogène carboné, qui renferme deux atomes de carbone est très-digne d'intérêt. Il résulte de la substitution d'un groupe méthylique à un atome d'hydrogène dans l'hydrure de méthyle. Un atome de carbone accompagné de trois atomes d'hydrogène s'est fixé sur un autre

atome de carbone dont il complète les atomicités. Par cet échange d'atomicités chacun des atomes de carbone n'en garde que trois qui sont satisfaites par trois atomes d'hydrogène. Les deux groupes méthyliques, $CH^3 + CH^3 = C^2H^6$ sont donc unis par le carbone : ils tiennent ensemble grâce à l'affinité du carbone pour le carbone. Dans l'hydrate de méthyle, le groupe OH (oxhydryle) est retenu au groupe CH^3 par l'affinité du carbone pour l'oxygène. Dans la méthylamine, le groupe AzH^2 est rivé au groupe CH^3 par l'affinité de l'azote pour le carbone. Dans le méthylure de méthyle, c'est du carbone qui est uni à du carbone. C'est ce que nous exprimions plus haut, en disant que les atomes de ce corps simple possèdent une grande tendance à se souder les uns aux autres, de manière à s'accumuler dans une seule et même molécule.

C'est dans cette curieuse propriété qu'il faut chercher la raison d'être de ces combinaisons innombrables, plus ou moins riches en atomes de carbone qui constituent le domaine immense de la chimie organique.

Mais il importe de faire connaître, par de nouveaux exemples, ce mode de génération, des composés organiques.

Le méthylure de méthyle C^2H^6 que nous avons engendré en faisant réagir le sodium sur l'iodure de méthyle est aussi nommé hydrure d'éthyle. On peut le représenter par la formule $C^2H^5.H$. Si l'on y remplace un atome d'hydrogène par un atome de chlore, on obtient le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl. L'iodure d'éthyle C^2H^5I représente de l'hydrure dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par un atome d'iode.

Expériences. Chauffons avec du sodium un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle.

Nous trouverons parmi les produits de la réaction, un gaz carboné C^3H^8 qui est le méthylure d'éthyle et qui résulte de la combinaison du méthyle CH^3 avec le groupe éthyle C^2H^5.

Il représente de l'iodure d'éthyle dont l'atome d'iode a été remplacé par un groupe méthyle, le carbone de ce groupe s'étant fixé par une atomicité sur un des atomes de carbone du groupe C^2H^5.

Digitized by Google

De même, en chauffant avec du sodium un mélange d'iodure de propyle C^3H^7I et d'iodure de méthyle, nous pouvons ajouter au groupe propyle C^4H^{10}, un nouvel atome de carbone escorté de ses trois atomes d'hydrogène.

H H H-C-C-I H H	H H H H-C-C-C-H H H H	H H H H H-C-C-C-C-H etc. H H H H
Iodure d'éthyle.	Méthylure d'éthyle ou hydrure de propyle.	Méthylure de propyle ou hydrure de butyle.

Et rien n'empêche de continuer ces additions de carbone à des carbures d'hydrogène incomplets, c'est-à-dire aux restes hydrocarbonés résultant de la soustraction de l'iode aux iodures saturés dont voici les noms et les formules :

$CH^3.I$,	$C^2H^5.I$,	$C^3H^7.I$,	$C^4H^9.I$	$C^5H^{11}.I$, etc.
Iodure de méthyle.	Iodure d'éthyle.	Iodure de propyle.	Iodure de butyle.	Iodure d'amyle.

On formera ainsi successivement les carbures d'hydrogène :

$CH^3.CH^3$	$C^2H^5.CH^3$	$C^3H^7.CH^3$	$C^4H^9.CH^3$	$C^5H^{11}.CH^3$
Méthylure de méthyle.	Méthylure d'éthyle.	Méthylure de propyle.	Méthylure de butyle.	Méthylure d'amyle.

Dans tous les cas, les atomes de carbone, unis entre eux, forment, en quelque sorte, une chaîne continue, et les atomes d'hydrogène sont groupés tout autour comme des satellites.

Corps homologues. — Les carbures d'hydrogène dont nous venons d'étudier le mode de génération, présentent entre eux des rapports de composition extrêmement simples Ils forment une série dont chaque terme diffère du précédent par CH^2 en plus. Ces rapports vont apparaître clairement, si nous remplaçons les formules précédentes par les formules brutes.

CH^4	gaz des marais.
C^2H^6	hydrure d'éthyle.
C^3H^8	hydrure de propyle.
C^4H^{10}	hydrure de butyle.
C^5H^{12}	hydrure d'amyle.

Digitized by Google

Ce groupe de carbures d'hydrogène constitue ce qu'on nomme la série homologue du gaz des marais. On connaît beaucoup d'autres séries dont les termes présentent entre eux les mêmes rapports de composition.

Et les corps qui en font partie peuvent présenter la composition la plus diverse. Tantôt ils ne renferment que du carbone et de l'hydrogène. D'autres fois l'oxygène ou l'azote s'ajoutent à ces éléments : ils sont unis au carbone par une ou plusieurs de leurs affinités, ainsi que nous l'avons établi plus haut.

Si, dans un corps organique quelconque, on parvient à remplacer un atome d'hydrogène uni au carbone par un groupe méthylique CH^3, on obtient l'*homologue supérieur* de ce corps, c'est-à-dire le corps qui en diffère par CH^2 en plus. On constate une grande ressemblance de propriétés physiques et chimiques entre de tels homologues.

Nous indiquerons plus loin quelques-unes de ces séries homologues.

Principes immédiats et espèces chimiques. — Les quatre corps simples, carbone, hydrogène, oxygène, azote, sont les éléments les plus ordinaires des combinaisons organiques. Celles que la nature a répandues dans les *organes* des plantes et des animaux, et que M. Chevreul a nommés *principes immédiats*, n'en renferment pas d'autres, si l'on en excepte le soufre qui existe dans quelques-unes. Mais on a réussi à introduire artificiellement, dans les composés organiques, presque tous les autres corps simples, le chlore, le brome, l'iode, le phosphore, l'arsenic, le bore, le silicium et un très-grand nombre de métaux.

En s'unissant aux atomes de carbone de diverses manières et en diverses proportions, tous ces corps simples forment une foule innombrable de combinaisons dont chacune offre une composition fixe et des propriétés définies. Ces corps constituent autant d'*espèces chimiques* distinctes. Soumis à l'action des réactifs, ils peuvent tous se modifier de mille manières, se transformer les uns dans les autres. Tantôt leur composition se simplifie, un ou plusieurs atomes de carbone étant en quelque sorte arra-

chés à la chaine. Tantôt, elle se complique par l'addition de nouveaux atomes de carbone.

Tous ces corps renferment du carbone et se distinguent les uns des autres :

1° Par le nombre des atomes de carbone qui entrent dans leur molécule ;

2° Par la nature et le nombre des autres atomes unis au charbon.

3° Par l'arrangement de tous ces atomes dans la molécule.

On acquiert les données relatives à la composition atomique des corps organiques, par l'analyse élémentaire et par la détermination du poids de la molécule.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

Elle a pour but de déterminer la nature et les proportions des éléments que renferme un corps organique donné. Nous ne pouvons donner ici qu'une description très-sommaire des procédés qu'elle met en usage, nous bornant à ceux qui ont pour objet le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Ce sont là, en effet, avec l'oxygène, les éléments les plus ordinaires des combinaisons organiques.

Dans une combinaison organique renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, les deux premiers éléments se dosent directement dans la même opération, l'oxygène par différence. Lorsqu'un corps renferme, indépendamment des éléments précédents, de l'azote, le dosage de celui-ci fait l'objet d'une opération spéciale.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Pour déterminer la proportion de carbone et d'hydrogène que contiennent cent parties d'une substance organique donnée, on convertit le carbone en acide carbonique qu'on recueille et qu'on pèse, et l'hydrogène en eau qu'on condense et qu'on pèse.

A cet effet, la matière organique, préalablement séchée avec soin, est brûlée avec un excès d'oxyde de cuivre. Cette opération s'exécute dans un tube à combustion, en verre de Bohême, ou

en verre vert ordinaire qu'on a soin de recouvrir d'une bande de clinquant enroulée en spirale, pour l'empêcher de se déformer et de se boursoufler par l'action de chaleur. On introduit dans ce tube de l'oxyde de cuivre bien sec, puis un mélange intime de la matière organique avec un grand excès de cet oxyde, puis de l'oxyde de cuivre pur..

On place ensuite le tube sur une grille à combustion et on le met en communication : 1° avec un tube en U contenant, dans la première branche, des fragments de chlorure de calcium, et dans la seconde, de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, 2° avec un tube à cinq boules renfermant de la potasse caustique, et suivi d'un petit tube en U qui contient, dans la première branche, de la pierre ponce imprégnée de potasse caustique et, dans la seconde, des fragments de potasse caustique. Ces différents appareils ont été pesés avec soin. Quand les choses sont ainsi disposées, on chauffe lentement le tube à combustion en commençant par la partie antérieure et en reculant peu à peu l'écran de manière à porter au rouge toutes les parties du tube successivement. L'eau formée par la combustion est recueillie dans le premier tube en U, l'acide carbonique est condensé dans le tube à potasse. L'opération terminée, on casse la pointe effilée du tube à combustion et on met celui-ci en communication au moyen d'un tube en caoutchouc, avec un gazomètre rempli d'oxygène. On fait ensuite passer un excès de ce dernier gaz dans le tube à combustion, de manière à en chasser entièrement le gaz carbonique et la vapeur d'eau qui le remplissent, à la fin la combustion. Il ne reste plus ensuite qu'à peser le tube à eau et les tubes à acide carbonique. L'augmentation de poids qu'ils ont éprouvée indique d'un côté la quantité d'eau, de l'autre la quantité d'acide carbonique produits par la combustion de la matière organique. Mais la composition de l'eau et de l'acide carbonique étant connue, il est facile de déduire, du poids de ces deux corps, les poids d'hydrogène et de carbone que renfermait la matière analysée et, par conséquent, la proportion de carbone et d'hydrogène que renferment cent parties de cette matière.

Dosage de l'azote. — On le fait par deux procédés. Le premier consiste à brûler un poids donné de la matière organique azotée avec un excès d'oxyde de cuivre. Le carbone de cette matière se convertit en gaz carbonique ; l'hydrogène se convertit en eau ; l'azote se dégage. On reçoit les gaz azote et carbonique dans une éprouvette renversée sur la cuve à mercure et renfermant de la potasse caustique. Le gaz carbonique est absorbé, l'azote reste. A la fin de la combustion on chasse par un courant de gaz carbonique les gaz qui remplissent le tube. On mesure ensuite le volume du gaz azote et de son volume on déduit son poids.

Le second procédé consiste à décomposer la matière organique azotée par un alcali à une température élevée, de manière à convertir tout l'azote en ammoniaque. Pour cela, on la mélange intimement avec de la chaux sodée, c'est-à-dire avec de la chaux imprégnée de soude caustique. On chauffe le mélange au rouge dans un tube en verre réfractaire. On condense l'ammoniaque dans un tube à trois boules renfermant de l'acide chlorhydrique étendu. Il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque; l'opération terminée, on mélange le liquide acide qui renferme ce sel avec du chlorure de platine. On évapore, puis on réprend par l'alcool qui laisse du chloroplatinate d'ammonium $2(AzH^4Cl) + PtCl^4$. Celui-ci est recueilli sur un filtre taré, lavé et séché. Son poids donne celui de l'azote que renfermait la matière organique azotée.

On peut aussi recevoir l'ammoniaque qui se dégage dans 10^{cc} d'une solution titrée d'acide sulfurique, c'est-à-dire dans une liqueur acide renfermant dans un volume déterminé une quantité connue d'acide sulfurique.

On prend le titre de 10^{cc} de cet acide normal en y ajoutant jusqu'à neutralisation, une liqueur alcaline étendue et en notant le volume de celle-ci. On répète la même opération avec les 10 centimètres cubes dont l'acide a été neutralisé partiellement par l'ammoniaque. A la différence entre les volumes de la liqueur alcaline employés dans les deux opérations, répond la quantité d'ammoniaque qui a saturé une partie de l'acide sulfurique et qu'il est très-facile de calculer à l'aide d'une simple proportion.

Détermination du poids moléculaire des substances organiques. — L'analyse élémentaire permet d'établir la composition centésimale des substances organiques. Cette donnée est précieuse, mais elle est insuffisante pour fixer leur constitution atomique, c'est-à-dire le nombre des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote qui forment une seule molécule d'une substance organique donnée. Mais si l'on connaissait le poids de cette molécule (par rapport à H pris pour unité), il serait facile d'en déduire, à l'aide des données de l'analyse élémentaire, la composition atomique. Prenons un exemple.

L'analyse élémentaire nous apprend que cent parties d'acide acétique renferment

Carbone.	40,00
Hydrogène.	6,67
Oxygène.	53,33
	100,00

D'autre part, les méthodes que nous allons indiquer nous donnent, pour le poids moléculaire de cet acide, le nombre 60 ; ce qui veut dire que la somme des atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène contenus dans une molécule d'acide acétique pèse 60. Nous pouvons donc établir les proportions suivantes :

Si 100 d'acide acétique	renferment	40,00	de carbone,	60 en renferment	x.
Si 100 —	—	6,67	d'hydrogène,	60 —	y.
Si 100 —	—	53,33	d'oxygène,	60 —	z.

D'où $x = 24$; $y = 4$; $z = 32$

24 représente donc le poids des atomes de C contenus dans une molécule d'acide				
4 —	—	de H	—	[acétique.
32 —	—	de O	—	

En divisant ces nombres par les poids des atomes respectifs, on aura le nombre des atomes de C, de H, de O, contenus dans 60 d'acide acétique, c'est-à-dire dans une molécule de cet acide.

Celle-ci renfermera donc $\frac{24}{12} = 2$ atomes de carbone.
— $\frac{4}{1} = 4$ atomes d'hydrogène.
— $\frac{32}{16} = 2$ atomes d'oxygène.

Sa formule atomique sera $C^2 H^4 O^2$.

L'analyse élémentaire d'une substance étant faite, il ne reste donc qu'à déterminer son poids moléculaire pour en établir la composition atomique. Pour cette détermination, les chimistes emploient plusieurs procédés dont le plus sûr est la recherche de la densité de vapeur.

Nous savons, en effet, que si un atome d'hydrogène occupe un volume, les molécules des substances organiques volatiles en occupent deux. Pour trouver le poids de ces molécules, il suffit donc de déterminer leur densité de vapeur par rapport à l'hydrogène, c'est-à-dire de chercher le poids de 1 volume de leur vapeur, celui de 1 volume de H étant pris pour unité. En multipliant le nombre trouvé par 2, on obtient le poids de 2 volumes, c'est-à-dire le poids de la molécule.

Une simple détermination de densité de vapeur suffit donc pour la fixation du poids moléculaire. Ordinairement ces densités de vapeur sont rapportées, dans les ouvrages de physique, à celle de l'air de prise pour unité. Pour les rapporter à celle de l'hydrogène, il suffit de les multiplier par 14,44 qui est le rapport exact de la densité de l'air à celle de l'hydrogène. Ainsi la densité de vapeur de l'acide acétique déterminée à 295°, a été trouvée = 2,083 (Cahours). Multipliant cette densité par 14,44, on a pour densité de vapeur de l'acide acétique rapportée à celle de l'hydrogène le nombre 30,08. Celui-ci exprime le poids d'un volume de vapeur d'acide acétique, si 1 exprime le poids d'un volume d'hydrogène. Le poids de 2 volumes de cette vapeur, c'est-à-dire le poids de la molécule sera donc $2 \times 30,08 = 60,16$ nombre très-voisin de 60.

La méthode que nous venons d'exposer pour la détermination des poids moléculaires, ne peut s'appliquer qu'aux substances volatiles sans décomposition. Pour les corps qui ne le sont point, on peut avoir recours à une autre méthode. Elle consiste à former avec ces corps des combinaisons définies dont la constitution atomique soit connue. Prenons de nouveau pour exemple l'acide acétique. Nous pouvons former des sels avec l'acide acétique et nous savons que ces sels renferment un atome de métal. Analysons donc l'acétate d'argent. Puisque sa molécule renferme un atome d'argent, il sera facile de calculer le poids de cette mo-

lécule par rapport au poids d'un atome d'argent. Nous dirons : si 64,67 p. d'argent sont contenues dans 100 parties d'acétate d'argent, 108 d'argent, c'est-à-dire un atome, sont contenues dans x d'acétate d'argent, c'est-à-dire dans une molécule; d'où $x=167$. Ce nombre représente donc le poids moléculaire de l'acétate d'argent. Pour en déduire celui de l'acide acétique, il suffira de remplacer le poids atomique de l'argent par celui de l'hydrogène. Cette substitution de 1 à 108 dans 167 nous donne, pour le poids moléculaire de l'acide acétique, le nombre 60.

Des opérations et des raisonnements analogues permettront de déterminer les poids moléculaires des corps jouant le rôle de base. On les combinera avec un acide dont le poids moléculaire soit connu : la composition de cette combinaison permettra de calculer le poids moléculaire de la base. Nous n'insisterons point pour démontrer que la méthode dont il s'agit peut être appliquée dans une foule de cas analogues, et offre, par conséquent, une grande généralité.

ISOMÉRIE, MÉTAMÉRIE, POLYMÉRIE

L'analyse élémentaire nous montre des corps nombreux qui offrent exactement la même composition centésimale, et qui diffèrent néanmoins notablement par leurs propriétés physiques ou chimiques. De tels corps sont *isomériques* entre eux. On distingue plusieurs genres d'isoméries. Tantôt les corps isomériques renferment les mêmes atomes, unis en même nombre dans des molécules de même grandeur, et ne diffèrent entre eux que par l'arrangement de ces atomes ; tantôt ils renferment les mêmes atomes unis dans les mêmes proportions, mais non en même nombre, dans des molécules de grandeur inégale.

Dans les deux cas, la composition centésimale est la même : elle ne dépend que des rapports mutuels entre les atomes.

Le premier genre d'isomérie constitue la *métamérie*; le second, la *polymérie*. L'acide acétique et le formiate de méthyle offrent l'exemple de deux corps métamères. Ils renferment l'un

Digitized by Google

et l'autre deux atomes de carbone, 4 atomes d'hydrogène, 2 atomes d'oxygène : leurs molécules offrent exactement la même grandeur, mais une structure atomique différente. On peut exprimer cette dernière, dans la notation, à l'aide des formules suivantes :

C^2H^3O,OH acide acétique.
CHO,OCH^3 formiate de méthyle.

La première nous rappelle que l'acide acétique renferme un groupe d'atomes, C^2H^3O (acétyle) qui est uni à l'oxhydryle OH, la seconde que le formiate de méthyle renferme un groupe CHO (formyle), qui est uni à de l'oxyméthyle OCH^3. La différence de cet arrangement atomique apparaîtra encore mieux si, cherchant à nous rendre compte des rapports individuels entre les atomes, nous développons entièrement les formules précédentes.

Acide acétique. Formiate de méthyle.

En se fondant sur la théorie de l'atomicité, les chimistes sont parvenus à dévoiler la structure atomique d'un très-grand nombre de combinaisons, comme nous venons de le montrer pour l'acide acétique et le formiate de méthyle. De telles considérations offrent une haute importance au point de vue de l'interprétation des isoméries. Nous aurons occasion d'y revenir dans le cours de cet ouvrage.

L'acide acétique et le sucre de raisin ou glucose, offrent l'exemple de deux corps *polymériques*. Tous deux contiennent les atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, unis dans les mêmes proportions. Mais la molécule du second renferme trois fois plus des uns et des autres que la molécule du premier.

$C^2H^4O^2$ acide acétique.
$3 \times C^2H^4O^2 = C^6H^{12}O^6$ glucose.

Parmi les cas les plus importants et les plus connus de polymérie, citons encore ces nombreux carbures d'hydrogène qui

offrent la composition centésimale du gaz éthylène, ou hydrogène bicarboné, et qui en diffèrent par le nombre régulièrement croissant de leurs atomes de carbone et d'hydrogène. Ces corps forment la série suivante.

C^2H^4 éthylène.
C^3H^6 propylène.
C^4H^8 butylène.
C^5H^{10} amylène.
C^6H^{12} hexylène.
C^7H^{14} heptylène.
C^8H^{16} octylène, etc.

On voit que le butylène renferme deux fois plus d'atomes de carbone et d'hydrogène que l'éthylène, que l'hexylène en renferme trois fois plus.

FONCTIONS DES CORPS ORGANIQUES

Nous avons appris à connaître, dans nos études de chimie minérale, les corps les plus divers par leur composition et par leurs propriétés, les uns simples, les autres composés; ceux-ci aptes à entrer en combinaison, ceux-là indifférents; les premiers plus ou moins énergiques dans leurs affinités, les autres comme saturés et satisfaits. C'étaient tantôt des acides plus ou moins puissants, tantôt des bases, les unes hydratées comme la potasse et la soude, les autres anhydres comme l'oxyde de plomb ou l'oxyde d'argent. Tantôt, enfin, c'étaient des sels résultant de l'union des corps précédents.

En chimie organique, nous retrouvons ces diverses manières d'être des corps, nous voyons ceux-ci remplir des fonctions différentes suivant leur composition.

On peut dire, d'une manière générale, que les propriétés des corps composés dépendent de la nature des atomes qu'ils renferment et aussi de l'arrangement de ces atomes. Nous venons d'indiquer l'influence de cette dernière condition. Celle de la première est plus puissante encore.

Voici deux corps, l'eau et la potasse caustique. L'un et l'autre

sont constitués d'une manière analogue par trois atomes élémentaires. Ils renferment un atome d'oxygène uni à deux atomes monoatomiques.

H-O-H — Eau.

H-O-K — Potasse.

Mais quelle différence entre leurs propriétés! Faut-il s'en étonner si l'un d'eux renferme ce métal énergique, potassium, à la place de ce gaz léger, hydrogène? De fait, la différence entre la potasse et l'eau est-elle plus grande que celle entre le potassium et l'hydrogène? Et si nous supposons à la place des deux atomes d'hydrogène deux atomes de chlore, ne faudra-t-il pas que l'anhydride hypochloreux

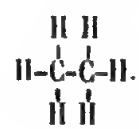
Cl-O-Cl

dont la molécule présente une structure semblable à celle de l'eau, s'écarte de celle-ci par ses propriétés, comme le chlore s'écarte de l'hydrogène. C'est ainsi que la nature des éléments, que renferment les corps composés, intervient comme une condition dominante dans les manifestations de leurs propriétés.

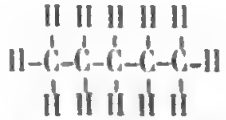
Les considérations suivantes sont de nature à faire ressortir la vérité de cette proposition en ce qui concerne les corps organiques.

COMPOSÉS MONOATOMIQUES

Carbures d'hydrogène saturés. — Prenons un carbure d'hydrogène appartenant à la série du gaz des marais (page 389), le carbure C^2H^6 par exemple ; comme tous ses congénères, il appartient à la classe des composés saturés, c'est-à-dire que toutes les atomicités résidant dans deux atomes de carbone sont satisfaites par l'union de ceux-ci entre eux et aux six atomes d'hydrogène.



Il en est de même de ses homologues. Les hydrures de propyle, de butyle, d'amyle, sont des *carbures d'hydrogène saturés*. Pour nous en convaincre, il suffit de développer la formule de l'un d'entre eux, de l'hydrure d'amyle, par exemple :



Hydrure d'amyle.

Tous ces corps se montrent incapables de fixer d'autres éléments par *addition directe* ; mais ils peuvent se modifier *par substitution*, c'est-à-dire qu'ils peuvent échanger un ou plusieurs atomes d'hydrogène contre d'autres éléments.

Chlorures, bromures, iodures monoatomiques. — En faisant réagir le brome sur l'un quelconque de ces carbures d'hydrogène nous pourrons obtenir des composés renfermant à la place d'un atome d'hydrogène, un atome de brome.

$$\underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{C^2H^6} + Br^2 = \underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} + HBr$$

Nous avons ainsi converti un carbure d'hydrogène saturé et indifférent en un bromure.

A ce bromure correspondent un chlorure et un iodure qui possèdent la même constitution que le carbure d'hydrogène primitif et qui forment avec lui la série suivante.

C^2H^6	hydrure d'éthyle.
C^2H^5Cl	chlorure d'éthyle.
C^2H^5Br	bromure d'éthyle.
C^2H^5I	iodure d'éthyle.

Aux autres carbures d'hydrogène correspondent des composés chlorés, bromés et iodés analogues aux précédents. Ainsi on connaît les groupes de composés suivants :

CH^4	gaz des marais.	C^5H^{12}	hydrure d'amyle.
CH^3Cl	chlorure de méthyle.	$C^5H^{11}Cl$	chlorure d'amyle.
CH^3Br	bromure de méthyle.	$C^5H^{11}Br$	bromure d'amyle.
CH^3I	iodure de méthyle.	$C^5H^{11}I$	iodure d'amyle, etc.

A tous ces corps on peut faire subir les transformations les plus diverses.

En effet, on peut les attaquer par un certain nombre de réactifs auxquels ils donnent prise, en quelque sorte, par la raison que le chlore, le brome, l'iode qu'ils renferment sont doués d'affinités énergiques.

Les restes, résultant de la soustraction du chlore, du brome ou de l'iode, entrent alors dans d'autres combinaisons. Remarquez que ces restes représentent des carbures d'hydrogène saturés auxquels on aurait enlevé un atome d'hydrogène.

$$C^2H^5 = C^2H^5Br - Br \text{ ou } C^2H^6 - H$$

Les atomes de carbone qu'ils renferment n'y sont plus entièrement saturés, puisqu'on leur a enlevé Cl, ou Br, ou I ou H, éléments en qui réside une atomicité. Voilà pourquoi ces restes sont capables d'entrer en combinaison ; mais, comme il ne leur manque qu'une seule atomicité, ils ne peuvent qu'en gagner une en se combinant. C'est ce qu'on exprime en disant qu'ils jouent le rôle de *radicaux monoatomiques*. Les chlorures, bromures et iodures qui leur correspondent sont qualifiés eux-mêmes de *monoatomiques*.

Alcools. — On nomme ainsi les hydrates organiques neutres qui correspondent aux chlorures, bromures ou iodures précédents.

Expérience. Chauffons de l'iodure d'éthyle avec de la potasse caustique, l'expérience étant suffisamment prolongée, tout l'iode sera enlevé à l'iodure d'éthyle : il se formera de l'iodure de potassium, et de la liqueur alcaline nous pourrons séparer de l'alcool.

Ce corps est l'hydrate d'éthyle et s'est formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Hydrate de potassium.}}{KOH} = KI + \underset{\text{Hydrate d'éthyle.}}{C^2H^5OH}$$

On voit qu'il a pris naissance par double décomposition ; l'iode

ayant enlevé le potassium à l'hydrate de potassium, le reste monoatomique (C^2H^5), s'est uni au reste monoatomique (OH), avec lequel il a échangé une atomicité. L'alcool est donc l'hydrate qui correspond à l'iodure C^2H^5I et au carbure C^2H^6. Aux autres carbures de la même série, correspondent des hydrates analogues : c'est la série des alcools monoatomiques qu'on peut définir en disant qu'il dérivent des carbures d'hydrogène saturés, par la substitution du groupe oxhydryle à un atome d'hydrogène.

Ces alcools sont assez nombreux aujourd'hui. Nous nous bornerons à citer les suivants :

$CH^3.OH$	hydrate de méthyle ou alcool méthylique.
$C^2H^5.OH$	hydrate d'éthyle ou alcool éthylique.
$C^3H^7.OH$	hydrate de propyle ou alcool propylique.
$C^4H^9.OH$	hydrate de butyle ou alcool butylique.
$C^5H^{11}.OH$	hydrate d'amyle ou alcool amylique.
$C^6H^{13}.OH$	hydrate d'hexyle ou alcool hexylique.
$C^7H^{15}.OH$	hydrate d'heptyle ou alcool heptylique.
$C^8H^{17}.OH$	hydrate d'octyle ou alcool octylique, etc., etc.

Chacun des corps, qui font partie de cette série, diffère du suivant par CH^2 en moins. Tous sont liés par de grandes analogies de propriétés. Ce sont là les deux conditions qui caractérisent les corps homologues. Les alcools dont la composition générale peut être exprimée par la formule $C^nH^{2n+1}OH$ forment, en effet, une des séries homologues les plus importantes.

Expérience. Chauffons un quelconque de ces alcools avec de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique ou iodhydrique. Il se formera de l'eau et l'alcool sera converti en un chlorure, bromure ou iodure monoatomique.

De fait, l'oxhydryle OH est remplacé dans cette réaction par le chlore, le brome ou l'iode.

$$\underset{\text{Hydrate d'éthyle.}}{C^2H^5.OH} + HCl = H^2O. + \underset{\text{Chlorure d'éthyle.}}{C^2H^5.Cl}$$

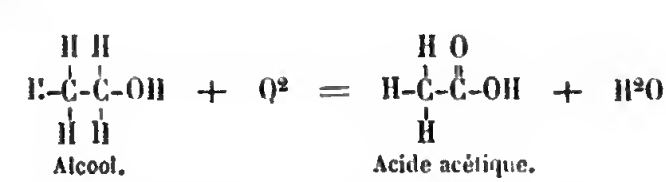
Les corps qui prennent ainsi naissance ne sont autres que les chlorures, bromures, iodures monoatomiques dont il a été question page 400. Ces expériences mettent en lumière les relations

de parenté qui existent entre ces derniers composés et les hydrates correspondants qui sont les alcools.

Acides monobasiques. — L'acide acétique, qui existe dans le vinaigre est un dérivé de l'alcool. C'est un des produits de son oxydation. Il prend naissance, entre autres circonstances, par l'oxydation des vapeurs d'alcool au contact du noir de platine, à l'air.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + O^2 = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O.OH} + H^2O$$

On voit qu'un atome d'oxygène enlève, dans cette réaction, deux atomes d'hydrogène pour former de l'eau et qu'un autre atome d'oxygène prend la place des deux atomes d'hydrogène ainsi enlevés. Le groupe éthyle C^2H^5 devient ainsi le groupe acétyle C^2H^3O et si l'alcool est l'hydrate d'éthyle, l'acide acétique est l'hydrate d'acétyle. Nous pourrons nous rendre un compte exact de cette réaction en développant les formules de l'alcool et de l'acide acétique selon les principes que nous avons exposés page 384.



On voit que dans l'alcool le second atome de carbone est en rapport avec deux atomes d'hydrogène et avec un groupe oxhydryle OH, tandis que dans l'acide acétique ce même atome de carbone est en rapport avec un atome d'oxygène et avec un groupe oxhydryle.

De fait l'acide acétique renferme deux atomes de carbone, unis l'un à l'autre et en rapport, le premier avec H^3, le second avec O-OH. Il est donc formé d'un groupe CH^3 uni à un groupe $CO\text{-}OH = CO^2H$. Il existe beaucoup d'autres acides analogues à l'acide acétique et dérivant comme lui, par oxydation, des alcools monoatomiques de la série $C^nH^{2n+1}.OH$. Ces acides renferment tous un groupe hydrocarboné analogue au méthyle uni au groupe $CO^2H = CO\text{-}OH$. L'hydrogène de ce dernier groupe peut être

échangé facilement contre une quantité équivalente de métal. Cet hydrogène est fortement basique, comme on dit, et tous les acides organiques qui renferment un seul groupe CO^2H uni à un groupe hydrocarboné sont *monobasiques* comme l'acide acétique. Les homologues de celui-ci forment la série suivante :

CH^2O^2	=	$H-CO^2H$	acide formique.
$C^2H^4O^2$	=	CH^3CO^2H	acide acétique.
$C^3H^6O^2$	=	$C^2H^5CO^2H$	acide propionique.
$C^4H^8O^2$	=	$C^3H^7CO^2H$	acide butyrique.
$C^5H^{10}O^2$	=	$C^4H^9CO^2H$	acide valérique.
$C^6H^{12}O^2$	=	$C^5H^{11}CO^2H$	acide caproïque.
$C^7H^{14}O^2$	=	$C^6H^{13}CO^2H$	acide œnanthylique.
$C^8H^{16}O^2$	=	$C^7H^{15}CO^2H$	acide caprylique.
$C^9H^{18}O^2$	=	$C^8H^{17}CO^2H$	acide pélargonique.
$C^{10}H^{20}O^2$	=	$C^9H^{19}CO^2H$	acide caprique, etc.

La première série de formules indique simplement la nature et le nombre des atomes que renferment les acides de la série $C^nH^{2n}O^2$; ce sont des formules brutes. La seconde série donne des indications sur les rapports qui existent entre ces atomes. C'est ce qu'on nomme des *formules de constitution*. Elles sont plus ou moins développées. Celles que nous avons données page 384 le sont autant que possible.

Éthers composés. — On nomme ainsi des acides dont l'hydrogène basique est remplacé par un groupe alcoolique.

Expérience. En chauffant maintenant pendant longtemps un des alcools de la série précédente, l'alcool ordinaire, par exemple, avec de l'acide acétique, de l'eau sera formée, comme dans le cas précédent, et nous pourrons séparer du mélange un liquide volatil, neutre, doué d'une odeur agréable et qu'on désigne sous le nom d'éther acétique ou d'acétate d'éthyle.

Ce corps a pris naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5O\boxed{H}} + \underset{\text{Acide acétique.}}{\boxed{C^2H^3O}OH} = \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^5O(C^2H^3O)} + H^2O$$

En le comparant à l'alcool, on constate qu'il résulte de la substitution du groupe C^2H^3O, qu'on admet dans l'acide acétique et

qu'on nomme acétyle, à un atome d'hydrogène de l'alcool. Et cet atome d'hydrogène, qui est remplaçable par de l'acétyle, est celui qui est uni à l'oxygène dans l'alcool, celui qui fait partie du groupe oxhydryle. Les autres atomes d'hydrogène, ceux qui font partie du groupe (C^2H^5), ne peuvent point être remplacés par de l'acétyle.

Tous les acides peuvent former avec l'alcool et, en général, avec tous les alcools des composés analogues à l'éther acétique, qu'on nomme *éthers composés*. Et la propriété que possèdent les alcools, de pouvoir *éthérifier* les acides, est générale et caractéristique pour ce groupe de composés. On nomme monoatomiques, les alcools qui n'ont besoin pour s'éthérifier que d'une seule molécule d'un acide analogue à l'acide acétique. Il en existe qui ne sont point compris dans la série précédente,

Aldéhydes. — L'acide acétique n'est pas le seul produit de l'oxydation de l'alcool. Il existe un intermédiaire entre ces deux corps ; il résulte de l'action d'un seul atome d'oxygène sur la molécule d'alcool qui perd ainsi deux atomes d'hydrogène seulement. Le nouveau corps est ce qu'on nomme l'*aldéhyde*.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O = H^2O + \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O}$$

C'est un liquide très-volatil qui possède une grande tendance à s'oxyder pour se convertir en acide acétique. Il forme avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallines. Aux autres alcools $C^nH^{2n+2}O$ et aux autres acides $C^nH^{2n}O^2$ correspondent des corps analogues à l'aldéhyde, par leur composition et par leurs propriétés. Ils forment la série suivante :

C^2H^4O aldéhyde.
C^3H^6O aldéhyde propionique.
C^4H^8O aldéhyde butyrique.
$C^5H^{10}O$ aldéhyde valérique, etc.

Acétones. — Lorsqu'on soumet de l'acétate de chaux à la distillation sèche, on obtient un liquide volatil neutre, doué d'une odeur aromatique particulière et qu'on désigne sous le nom d'acétone.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right\}Ca'' = C^3H^6O + CO^3Ca''$$

Acétate de calcium. — Acétone. — Carbonate de calcium.

Aux autres acides de la série acétique correspondent des corps analogues à l'acétone, et formant avec celle-ci une série homologue. Ces acétones offrent des rapports de propriétés et de composition avec les aldéhydes. Comme ces derniers, elles forment avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallines. On admet que si l'aldéhyde est l'hydrure d'acétyle, l'acétone est le méthylure d'acétyle, et qu'en général les acétones résultent de la substitution du groupe alcoolique, analogue au méthyle, à un atome d'hydrogène des aldéhydes considérées comme des hydrures.

$CH^3\,CO\text{-}H$ — Aldéhyde, hydrure d'acétyle.

$CH^3\,CO\text{-}CH^3$ — Acétone, méthylure d'acétyle.

D'après cela, l'acétone renferme deux groupes méthyliques unis à un groupe CO (carbonyle). Son mode de formation justifie cette manière de voir, comme le montre l'équation suivante, où nous employons la formule développée de l'acide acétique (page 403).

$$\left.\begin{matrix}CH^3\,CO.O\\CH^3\,CO.O\end{matrix}\right\}Ca'' = CO^3Ca + CH^3\,CO\text{-}CH^3$$

Acétate calcium. — Acétone.

Dans les composés précédents, nous avons admis l'existence d'un groupe $C^2H^3O = CH^3CO$, existant en combinaison avec OH dans l'acide acétique $C^2H^3O.OH$, avec l'hydrogène dans l'aldéhyde $C^2H^3O.H$, avec le méthyle dans l'acétone $C^2H^3O.CH^3$. On connaît un composé où ce même groupe est uni au chlore. Le chlorure d'acétyle $C^2H^3O.Cl$ est un chlorure monoatomique, comme le chlorure d'éthyle C^2H^5Cl, dont il se distingue par la nature électronégative de son radical.

Expérience. Traitons ce chlorure d'acétyle par l'ammoniaque. Il se formera du chlorure d'ammonium et un corps solide neutre azoté qu'on nomme acétamide.

$$C^2H^3O.Cl + 2AzH^3 = AzH^4Cl + C^2H^3O.AzH^2$$

Chlorure d'acétyle. — Acétamide.

Amides. — L'acétamide a de nombreux congénères qu'on désigne sous le nom d'amides. Ils prennent naissance par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures organiques, analogues au chlorure d'acétyle. Ils se forment aussi par l'action de la chaleur sur les sels ammoniacaux des acides monobasiques. Ceux-ci perdent dans ces circonstances les éléments d'une molécule d'eau et se convertissent en amides.

$$\underset{\text{Valérate d'ammonium.}}{C^5H^9O.OAzH^4} = \underset{\text{Valéramide.}}{C^5H^9O.AzH^2} + H^2O$$

On peut envisager les amides comme de l'ammoniaque, dans laquelle un atome d'hydrogène serait remplacé par un radical d'acide. Ainsi l'acétamide apparait comme de l'ammoniaque dans laquelle le radical acétyle a remplacé un atome d'hydrogène.

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Acétamide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right.} \qquad \underset{\text{Valéramide.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^5H^9O\\H\\H\end{matrix}\right.}$$

Ammoniaques composées. — Chauffons, dans une nouvelle expérience, l'iodure d'éthyle avec de l'ammoniaque. Un des produits de la réaction sera l'iodhydrate d'une base dérivée de l'ammoniaque par la substitution d'un groupe éthylique à un atome d'hydrogène.

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + AzH^3 = \underset{\text{Iodhydrate d'éthylamine.}}{HI,AzH^2(C^2H^5)}$$

Indépendamment de l'éthylamine, il se forme dans cette réaction, d'autres bases éthylées parmi lesquelles nous signalerons la diéthylamine et la triéthylamine. Toutes offrent la plus grande analogie avec l'ammoniaque. On peut les envisager comme de l'ammoniaque, dont un, deux ou trois atomes d'hydrogène ont été remplacés par 1, 2 ou 3 groupes éthyliques.

$$\underset{\text{Ammoniaque.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} \qquad \underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} \qquad \underset{\text{Diéthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az} \qquad \underset{\text{Triéthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az}$$

Digitized by Google

Les autres groupes alcooliques C^nH^{2n+1} peuvent de même se substituer à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans l'ammoniaque. Il en résulte des bases offrant une constitution analogue à celles que possèdent les bases éthylées. On les nomme *ammoniaques composées*.

Combinaisons organo-métalliques. — L'éthyle et ses congénères, le méthyle, l'amyle, peuvent entrer en combinaison, non-seulement avec l'azote, mais encore avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, dont ils saturent une ou plusieurs atomicités. On connaît même un grand nombre de composés qui résultent de l'union de métaux, proprement dits, avec ces groupes alcooliques. Ainsi le zinc qui est diatomique peut s'unir à deux groupes éthyliques, pour former le zinc-éthyle.

$$\overset{\text{II}}{Zn}\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

Le tétrastanméthyle résulte de l'union de 4 groupes éthyliques

$$\overset{\text{IV}}{Sn}\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$$

avec un atome d'étain tétratomique. On nomme de telles combinaisons *organo-métalliques*.

Radicaux monoatomiques. — Par les développements précédents on voit le rôle que jouent, dans la chimie du carbone, certains groupes carbonés qu'on qualifie de monoatomiques, parce qu'ils peuvent manifester une seule atomicité. Il s'en faut d'une atomicité pour que les atomes de carbone, que renferment ces groupes, soient entièrement saturés. Ils n'existent pas à l'état de liberté, mais ils peuvent passer d'une combinaison dans une autre, se substituant dans toutes à un seul atome d'hydrogène ou d'un élément monoatomique quelconque, et y jouant, par conséquent, le rôle de cet élément. Voilà ce qu'on exprime en

disant que les groupes dont il s'agit jouent le rôle de *radicaux monoatomiques*.

Pour exprimer la constitution des combinaisons qui renferment de tels groupes, et surtout les métamorphoses qu'elles peuvent subir, en échangeant, par double décomposition, ces radicaux, il est convenable de distinguer ceux-ci par des expressions uniques, occupant dans la formule une place distincte de celle des autres éléments. Cela étant admis, on peut représenter par des formules très-simples la composition de tous les corps que nous venons de passer en revue, en la comparant à des composés hydrogénés, tels que l'hydrogène libre HH, ou l'acide chlorhydrique, l'eau, l'ammoniaque. La notation prend alors cette forme *typique*, si claire pour l'interprétation de la plupart des réactions. Voici les formules typiques des combinaisons dont il a été question.

TYPE HH	TYPE $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	TYPE $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$
$(\overline{C^2H^5})'Cl$ Chlorure d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(\overline{C^2H^5})'\\H\end{matrix}\right\}O$ Hydrate d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(\overline{C^2H^5})'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ Éthylamine.
$(C^2H^3O)'Cl$ Chlorure d'acétyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}O$ Oxyde d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\\H\end{matrix}\right\}Az$ Diéthylamine.
$(C^2H^3O)'H$ Aldéhyde.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\H\end{matrix}\right\}O$ Acide acétique.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\\(C^2H^5)'\end{matrix}\right\}Az$ Triéthylamine.
$(C^2H^3O)'CH^3$ Acétone.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\C^2H^5,\end{matrix}\right\}O$ A étate d'éthyle.	$\left.\begin{matrix}(C^2H^3O)'\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ Acétamide.

COMBINAISONS POLYATOMIQUES

Expérience. Mêlons 2 volumes égaux de chlore et de gaz oléfiant sur la cuve à eau. Les deux gaz vont disparaître et se convertir en un liquide oléagineux qu'on nomme liqueur des Hollandais. Ce corps résulte de l'union d'une molécule de gaz éthylène

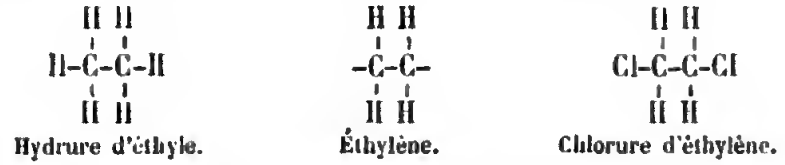
avec une molécule (deux atomes) de chlore. C'est le chlorure d'éthylène.

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + Cl^2 = \underset{\text{Chlorure d'éthylène.}}{C^2H^4Cl^2}$$

Si nous comparons le gaz éthylène C^2H^4 avec le carbure d'hydrogène saturé C^2H^6 qui renferme, comme lui, 2 atomes de carbone, nous constatons qu'il en diffère par deux atomes d'hydrogène en moins.

$$C^2H^6 - H^2 = C^2H^4$$

Les 6 atomicités qui résident dans ce couple de deux atomes de carbone ne sont donc pas saturées. Voilà pourquoi le gaz éthylène peut absorber directement deux atomes de chlore, ou de brome, ou d'iode, pour former une combinaison saturée.



C'est un *radical diatomique*. Il existe à l'état de liberté, et peut manifester les affinités qui résident en lui, en entrant directement en combinaison. Il est le chef d'une nombreuse tribu. Les corps suivants forment avec lui la série homologue C^nH^{2n}.

C^2H^4	éthylène.
C^3H^6	propylène.
C^4H^8	butylène.
C^5H^{10}	amylène.
C^6H^{12}	hexylène.
C^7H^{14}	heptylène.
C^8H^{16}	octylène.
C^9H^{18}	nonylène.
$C^{10}H^{20}$	décilène, etc.

Tous ces corps sont capables de fixer directement 2 atomes de chlore ou de brome. Dans les combinaisons où ils entrent, ils prennent la place de deux atomes d'hydrogène. Ils peuvent passer, par double décomposition, d'un composé dans un autre. Ces

Digitized by Google

composés peuvent, d'ailleurs, subir diverses métamorphoses analogues à celles que nous avons déjà indiquées.

Considérons l'éthylène. Son dibromure est $C^2H^4Br^2$. Les deux atomes de brome qu'il renferme peuvent être remplacés par deux groupes oxhydryle. Il en résulte un dihydrate d'éthylène.

$$C^{2}H^{4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right. \qquad\qquad C^{2}H^{4}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$$

Les *deux* atomes d'hydrogène unis à l'hydrogène dans les deux groupes oxhydryle peuvent être remplacés l'un et l'autre par des radicaux acides analogues à l'acétyle, comme le seul atome d'hydrogène de l'unique groupe oxhydryle, dans les alcools monoatomiques, peut être remplacé par un radical d'acide. C'est là le caractère d'un *alcool diatomique*.

Au dihydrate d'éthylène qui a été nommé glycol correspondent les hydrates des carbures d'hydrogène homologues avec l'éthylène. On connaît les glycols suivants :

$C^{2}H^{4}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ glycol.

$C^{3}H^{6}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ propylglycol.

$C^{4}H^{8}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ butylglycol.

$C^{5}H^{10}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ amylglycol.

$C^{6}H^{12}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ hexylglycol.

Autour de chacun de ces corps se groupent une multitude de dérivés parmi lesquels nous signalerons particulièrement des *éthers*, des *acides* et des *ammoniaques composées*.

Acides diatomiques. Considérons les acides qui se rattachent à ces glycols. Ils résultent de leur oxydation et, pour en définir le mode de formation et la constitution, il est nécessaire de développer la formule des carbures d'hydrogène qui constituent les radicaux de ces glycols. Prenons l'éthylène et le glycol éthylénique ; par oxydation, celui-ci peut donner deux acides résultant, le premier de la substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes

d'hydrogène, le second de la substitution de deux atomes d'oxygène à quatre atomes d'hydrogène. Les formules suivantes expriment la constitution de tous ces composés :

CH^2	CH^2Br	CH^2OH	CH^2OH	$CO.OH$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH^2	CH^2Br	CH^2OH	$CO.OH$	$CO.OH$
Éthylène.	Bromure d'éthylène.	Glycol.	Acide glycolique.	Acide oxalique.

Les acides glycolique et oxalique, qui résultent de l'oxydation du glycol, sont tous deux diatomiques, puisqu'ils dérivent d'un alcool diatomique. Mais le premier est monobasique parce qu'il ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène qui puisse être échangé contre un métal. Le second est bibasique, car il renferme deux atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. Cet hydrogène basique, est celui qui fait partie d'un groupe CO^2H. L'acide oxalique est formé de deux groupes CO^2H ; il est bibasique. L'acide glycolique en renferme un seul, il est monobasique. L'hydrogène du groupe $CH^2.OH$ est celui qu'on nomme alcoolique. Il est remplacé par un radical d'acide, mais il ne s'échange point facilement contre un métal. Un alcool est donc un corps qui renferme un groupe CH^2OH, un acide est un corps qui renferme un groupe CO^2H. Voilà les alcools et les acides définis par leur constitution. L'acide glycolique est à la fois acide et alcool, car il renferme le groupe $CH^2.OH$, uni au groupe $CO.OH$.

Il existe une série d'acides homologues avec l'acide glycolique, une autre série homologue avec l'acide oxalique. Tous se rattachent à des alcools diatomiques supérieurs.

Ammoniaques diatomiques. On connaît aussi des alcaloïdes qui sont à ces alcools ce que l'éthylamine et ses homologues sont aux alcools monoatomiques. Telle est l'éthylène-diamine. Ses relations avec le chlorure d'éthylène et le glycol sont exprimées par les formules suivantes :

$C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.$
Chlorure d'éthylène.	Glycol.	Éthylène-diamine.

Digitized by Google

Alcools d'atomicité supérieure. — Il existe des alcools d'atomicité supérieure. La glycérine, par exemple, est un alcool *triatomique*.

On y admet l'existence d'un radical (C^3H^5) qui est triatomique parce qu'il dérive du carbure saturé C^3H^8 par la soustraction de trois atomes d'hydrogène. Dans l'érythrite, alcool tétratomique, on admet l'existence d'un radical tétratomique $(C^4H^6)^{IV} = C^4H^{10} - H^4$. Enfin, la matière sucrée neutre qu'on retire de la manne, et qui porte le nom de mannite a été envisagée comme un alcool hexatomique. Elle a de nombreux congénères parmi lesquels nous citerons d'autres matières sucrées, qui sont, comme elle, des alcools d'atomicité supérieure. Les formules suivantes expriment la composition et les fonctions de ces *alcools polyatomiques*.

$$\overset{III}{C^3H^5}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad \overset{IV}{C^4H^6}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad \overset{VI}{C^6H^8}(OH)^6$$

Glycérine. Érythrite. Mannite.

Autour de tous ces corps viennent se grouper de nombreux dérivés, tels que des éthers, des acides, etc.

On voit par les développements qui précèdent que les hydrates neutres, qu'on nomme alcools, constituent comme des noyaux autour desquels viennent se grouper d'autres corps qui s'y rattachent en quelque sorte par des liens de parenté. De là les éléments d'une classification naturelle des substances organiques.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE

Gay-Lussac a nommé cyanogène le radical de l'acide prussique ou cyanhydrique que Scheele avait découvert en 1782. Ce radical est formé de 1 atome de carbone et de 1 atome d'azote.

Dans l'acide cyanhydrique, il est uni à l'hydrogène; dans les cyanures, il est uni à des métaux.

$(CAz)'H$	$(CAz)'K$	$(CAz)^2Hg''$
Acide cyanhydrique.	Cyanure de potassium.	Cyanure de mercure.

On peut comparer les combinaisons précédentes aux chlorures correspondants :

ClH	ClK	Cl^2Hg''
Acide chlorhydrique.	Chlorure de potassium.	Chlorure mercurique.

Le cyanure de potassium, chose remarquable, est isomorphe avec le chlorure de potassium.

Le cyanogène, formé d'un atome de carbone et d'un atome d'azote, joue donc dans les composés précédents un rôle analogue à celui du chlore. C'est un radical monoatomique. Et de fait l'azote triatomique ne peut saturer que trois des quatre atomicités qui résident dans un atome de carbone. Il en reste donc une qui est en quelque sorte disponible. De là le pouvoir du cyanogène $(\overset{IV}{C}{=}Az)'$ de fonctionner comme un radical monoatomique.

CYANOGÈNE

$$(CAz)^2 = Cy^2$$

Préparation. — Qu'on chauffe du cyanure de mercure dans une petite cornue munie d'un tube de dégagement. Il se dégage un gaz incolore qu'on recueille sur la cuve à mercure.

Ce gaz est incolore et doué d'une forte odeur d'amandes amères. Il est coercible. Sa densité est égale à 1,8064 par rapport à l'air. Rapportée à l'hydrogène, elle est = 26. C'est le cyanogène libre.

Il s'est séparé du mercure qui tapisse en petites gouttes la voûte de la cornue. L'atome de mercure était combiné avec deux groupes (CAz), qui sont demeurés unis l'un à l'autre, dans le gaz qui s'est dégagé. Celui-ci renferme CAz uni à CAz. Sa formule est :

$$AzC\text{-}CAz = (CAz)^2 = Cy^2$$

2 volumes de ce gaz renferment deux atomes de carbone et 2 atomes d'azote.

Cette composition peut se déduire de l'analyse eudiométrique.

Expérience. J'introduis dans un eudiomètre à mercure 2 volumes de cyanogène et 4 volumes d'oxygène. Je fais passer l'étincelle électrique : une lumière bleue éclate et le volume du gaz n'est pas changé. Et si je fais passer de la potasse caustique dans l'eudiomètre, les 6 volumes du mélange vont se réduire à deux.

4 volumes de CO^2 se sont donc formés ;
2 volumes d'azote sont restés ;
2 volumes de cyanogène renferment donc le carbone contenu dans $2CO^2$, c'est-à-dire C^2, et Az^2.
C'est ce qu'on exprime en disant que la formule du cyanogène $C^2Az^2 = Cy^2$ répond à 2 volumes.

Le cyanogène brûle à l'air avec une flamme pourpre, en donnant du gaz carbonique et de l'azote.

L'eau en dissout 4 fois son volume. Abandonnée à elle-même, cette solution laisse déposer des flocons bruns. Elle retient en dissolution de l'urée, du carbonate d'ammoniaque, du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'oxalate d'ammoniaque.

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + 4H^2O = \underset{\text{Oxalate d'ammonium.}}{(AzH^4)^2C^2O^4}$$

$$\underset{\text{Cyanogène.}}{C^2Az^2} + H^2O = \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Acide cyanique.}}{\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}Az} + H^2O = CO^2 + \underset{\text{Ammoniaque.}}{AzH^3}$$

L'ammoniaque formée dans cette dernière réaction s'unit, d'autre part, à une portion de l'acide cyanique pour former du cyanate d'ammonium qui se convertit en urée. (Voy. plus loin.)

Expérience. Je chauffe dans une cloche courbe sur le mercure un fragment de potassium dans du gaz cyanogène. Une vive lumière éclate tout à coup. Le potassium devient incan-

descent en s'unissant au cyanogène. Il se forme du cyanure de potassium.

$$(CAz)^2 + K^2 = 2CAzK$$

Dans cette réaction le cyanogène entre en combinaison directe avec un métal. Il se comporte comme un corps simple, tel que le chlore.

ACIDE CYANHYDRIQUE

$$CAzH = CyH$$

Préparation. — Gay-Lussac préparait l'acide cyanhydrique en chauffant le cyanure de mercure avec l'acide chlorhydrique.

Un procédé plus facile consiste à décomposer par l'acide sulfurique le prussiate de potasse ou ferrocyanure de potassium. On chauffe dans une cornue 8 parties de ce sel en poudre avec 9 parties d'acide sulfurique préalablement étendu de 14 parties d'eau.

Le col de la cornue est dirigé en haut, de telle sorte que les vapeurs aqueuses s'y condensent, et que l'eau condensée reflue dans la cornue, tandis que les vapeurs de l'acide prussique, qui est très-volatil, vont se condenser plus loin, dans un ballon récipient dans lequel on a introduit des fragments de chlorure de calcium. Celui-ci déshydrate entièrement l'acide cyanhydrique.

Propriétés. — Cet acide est un liquide incolore, limpide, très-volatil, doué d'une odeur pénétrante d'amandes amères. Sa densité est égale à 0,7058 à + 7°. Il bout à 26°,5.

Il se prend à — 15° en une masse cristalline.

Abandonné à lui-même à l'état de pureté il ne se conserve pas. Il brunit, et finit par se convertir en une masse brune solide.

Il se dissout dans l'eau en toutes proportions.

Lorsqu'on mêle l'acide cyanhydrique avec son volume d'acide chlorhydrique concentré, le mélange s'échauffe, et laisse déposer bientôt des cristaux abondants de sel ammoniac ; l'eau mère renferme de l'acide formique.

$$\underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + 2H^2O = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + AzH^3$$

L'acide cyanhydrique est le plus rapide et le plus redoutable des poisons. Une goutte déposée sur l'œil d'un lapin suffit pour faire périr cet animal au bout de quelques instants à la suite de convulsions terribles.

CYANURES MÉTALLIQUES

Nous n'en ferons connaître que les deux plus importants, savoir : le cyanure de potassium et le cyanure de mercure.

Cyanure de potassium. $CyK = CAzK$. — Pour le préparer on chauffe au rouge, dans une cornue de grès, le ferrocyanure de potassium, préalablement desséché. Après le refroidissement, on épuise par l'alcool bouillant la masse noire qui reste dans la cornue. L'alcool laisse un dépôt noir formé de charbon et de carbure de fer. La solution alcoolique, évaporée dans le vide, abandonne du cyanure de potassium sous forme d'une masse blanche cristalline.

Ce corps cristallise en cubes. Il possède une saveur caustique et un arrière-goût amer. Il est très-vénéneux. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Soumise à l'ébullition, la solution aqueuse dégage de l'ammoniaque et se convertit en formiate de potassium. Cette réaction s'accomplit lentement à froid. Elle est analogue à celle que nous avons fait connaître, p. 416.

Cyanure de mercure. $Cy^2Hg'' = (CAz)^2Hg''$. — Pour le préparer, on dissout de l'oxyde mercurique finiment pulvérisé dans une solution aqueuse d'acide prussique, jusqu'à ce que l'odeur de celui-ci ait entièrement disparu. Après concentration et refroidissement, on obtient des prismes incolores, anhydres, inaltérables à l'air et à la lumière. C'est le cyanure de mercure.

Il possède une saveur métallique et nauséabonde. Il se dissout dans 8 parties d'eau froide.

La chaleur le décompose en mercure et en cyanogène. Il se forme en même temps une masse noire qu'on nomme paracyanogène.

Digitized by Google

FERROCYANURES

On désigne sous ce nom des composés renfermant à la fois du cyanogène et du fer intimement unis l'un à l'autre de manière à former un radical complexe, capable de s'échanger par double décomposition. Ce radical, qu'on désigne sous le nom de ferrocyanogène, renferme un atome de fer diatomique intimement uni à 6 groupes cyanogène CAz. Chacun de ces derniers représentant 1 atomicité, il est clair que le groupe :

$$(Cy^{6}_{=}Fe)^{iv}$$

dans lequel 2 atomicités sont échangées entre le fer et 2Cy, doit être tétratomique : le ferrocyanogène peut donc se combiner avec 4 atomes d'un métal monoatomique tel que le potassium. Le composé important connu sous le nom de ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune de potasse offre une telle constitution.

Ferrocyanure de potassium. $Cy^6Fe\,K^4+3H^2O$. — On obtient ce sel en calcinant en vase clos des matières animales, telles que le sang, la corne, les débris de peau, avec du carbonate de potassium. On lessive par l'eau bouillante la masse calcinée qui contient du cyanure de potassium. On ajoute à cette lessive du sulfate ferreux et on évapore à cristallisation, ou bien on la fait bouillir avec du fer métallique qui s'y dissout avec dégagement d'hydrogène.

On peut aussi ajouter du fer au mélange des matières animales avec le carbonate de potassium et calciner le tout. Après le refroidissement, on pulvérise la masse, et on l'épuise par l'eau bouillante. La solution renferme du ferrocyanure.

Convenablement concentrée, elle laisse déposer ce sel en cristaux jaunes. La forme de ces cristaux dérive d'un octaèdre à base carrée. Ils sont inaltérables à l'air, mais perdent 12,8 0/0 d'eau à 100°. Le sel anhydre est blanc.

Le ferrocyanure de potassium se dissout dans 2 parties d'eau bouillante et dans 4 parties d'eau froide. Il est insoluble dans l'al-

cool. Lorsqu'on le chauffe avec des corps riches en oxygène, tels que le peroxyde de manganèse, on le convertit en cyanate de potassium, le fer lui-même passant à l'état de peroxyde.

Fondu avec le soufre, il se convertit en sulfocyanate de potassium CAzSK.

Le ferrocyanure de potassium précipite un grand nombre de solutions métalliques. Voici la composition de quelques-uns de ces ferrocyanures insolubles, formés par double décomposition.

Ferrocyanure de zinc	$Cy^6Fe\ \overset{\prime\prime}{Zn}{}^2$	précipité blanc.
Ferrocyanure de cuivre	$Cy^6Fe\ \overset{\prime\prime}{Cu}{}^2$	précipité marron.
Ferrocyanure de plomb	$Cy^6Fe\ \overset{\prime\prime}{Pb}{}^2$	précipité blanc.
Ferrocyanure d'argent	$Cy^6Fe\ \overset{\prime}{Ag}{}^4$	précipité blanc.

On sait que le ferrocyanure de potassium forme un précipité blanc bleuâtre dans les sels ferreux. Ce précipité renferme :

$$Cy^6Fe\begin{cases}\overset{\prime\prime}{Fe}\\K^2\end{cases}$$

Il est identique avec le dépôt blanc bleuâtre qui se forme lorsqu'on chauffe le ferrocyanure de potassium avec l'acide sulfurique étendu.

Bleu de Prusse. $(Cy^6Fe)^3Fe^4$. — C'est le précipité bleu foncé qu'on obtient en versant une solution de ferrocyanure de potassium dans un sel ferrique.

$$\underset{\text{Chlorure ferrique.}}{2Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{3Cy^6FeK^4} = 12KCl + \underset{\text{Ferrocyanure ferrique (bleu de Prusse).}}{(Cy^6Fe)^3Fe^4}$$

Le bleu de Prusse du commerce se présente en morceaux ordinairement cubiques, offrant une belle couleur bleue et des reflets cuivrés.

Calciné au contact de l'air, il laisse un résidu de peroxyde de fer. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et les acides faibles. L'acide oxalique le dissout ; cette solution est employée comme encre bleue.

FERRICYANURE DE POTASSIUM

(PRUSSIATE ROUGE DE POTASSE)

$(Cy^6Fe)^2K^6$

Ce beau sel, découvert par Léopold Gmelin, prend naissance lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution de ferrocyanure de potassium. Il se forme du chlorure de potassium et du ferricyanure qui colore la liqueur en brun vert foncé. Par l'évaporation, elle laisse déposer le nouveau sel, qu'on purifie par une seconde cristallisation. Le chlorure de potassium reste dans les eaux-mères.

$$\underset{\text{Ferrocyanure de potassium.}}{2(Cy^6FeK^4)} + Cl^2 = 2KCl + \underset{\text{Ferricyanure de potassium.}}{(Cy^6Fe)^2K^6}$$

Le ferricyanure de potassium forme de magnifiques prismes rhomboïdaux obliques d'un beau rouge de rubis. Ces cristaux sont anhydres.

Ils renferment $Cy^{12}Fe^2.K^6$. On peut y admettre l'existence de 1 radical hexatomique $Cy^{12}Fe^2$ formé par l'union de 2 radicaux ferrocyanogène. $[Cy^6Fe\text{-}Cy^6Fe]^{VI}$ = ferricyanogène.

Le ferricyanure de potassium se dissout dans 3,8 parties d'eau froide et dans une quantité moindre d'eau bouillante. La solution est d'un brun jaune foncé. Elle ne précipite point les sels ferriques. Dans les sels ferreux elle donne un précipité bleu analogue au bleu de Prusse et qu'on désigne sous le nom de *bleu de Turnbull*.

$$\underset{\text{Ferricyanure de potassium.}}{(Cy^6Fe)^2K^6} + \underset{\text{Sulfate ferreux.}}{3\overset{\text{II}}{F}eSO^4} = \underset{\text{Sulfate de potassium.}}{3K^2SO^4} + \underset{\text{Ferricyanure ferreux (bleu de Turnbull).}}{(Cy^6Fe)^2\overset{\text{II}}{F}e^3}$$

CHLORURES DE CYANOGÈNE

On en connait deux, un chlorure CyCl, liquide au-dessous de 15°,5, et un chlorure solide Cy^3Cl^3; ces deux chlorures offrent un curieux exemple de polymérie.

Chlorure de cyanogène liquide. $CyCl = CAzCl$. — On le prépare en dirigeant un courant de chlore sur du cyanure de mercure, ou mieux, dans une solution aqueuse d'acide cyanhydrique, qu'on a soin de maintenir à la température de 0°. Il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène.

$$CAzH + Cl^2 = CAzCl + HCl$$

Convenablement purifié, le chlorure de cyanogène est un liquide incolore doué d'une odeur très-pénétrante et qui irrite fortement les yeux. Il bout à 15°,5. Il se solidifie à — 5° ou — 6°. Pur, il se conserve sans altération; mais lorsqu'il renferme une trace de chlore il se convertit bientôt en chlorure solide.

Chlorure de cyanogène solide. $Cy^3Cl^3 = C^3Az^3Cl^3$. — Ce corps résulte de la transformation polymérique que subit spontanément, dans certaines circonstances, le chlorure liquide. On peut l'obtenir aussi en exposant l'acide cyanhydrique à l'action du chlore au soleil.

C'est un corps solide cristallisable en aiguilles jaunes brillantes ou en lamelles. Il fond à 140°. Il bout à 190°. Il est doué d'une odeur irritante particulière. L'eau bouillante le décompose immédiatement en acide chlorhydrique et en acide cyanurique.

$$\underset{\text{Chlorure de cyanogène.}}{C^3Az^3Cl^3} + 3H^2O = \underset{\text{Acide cyanurique.}}{\left.\begin{matrix}(CO)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3} + 3HCl$$

Il existe un bromure et un iodure de cyanogène qui correspondent l'un et l'autre au chlorure liquide. Ils prennent naissance par l'action du brome ou de l'iode sur le cyanure de mercure.

COMBINAISONS DE L'OXYDE DE CARBONE

Le gaz oxyde de carbone joue le rôle d'un radical diatomique. Il est capable de fixer 1 atome d'oxygène pour former le gaz carbonique, 2 atomes de chlore pour former le gaz chloroxycarbonique (page 204).

Il peut aussi s'unir à 2 restes AzH^2, qui sont monoatomi-

ques parce qu'ils représentent de l'ammoniaque moins un atome d'hydrogène; enfin, il peut s'unir à un reste AzH, qui est diatomique parce qu'il représente de l'ammoniaque moins 2 atomes d'hydrogène. Les combinaisons ainsi formées possèdent la constitution suivante :

$\overset{\prime\prime}{C}O.O$ gaz carbonique.

$\overset{\prime\prime}{C}O\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ gaz chloroxycarbonique.

$\overset{\prime\prime}{C}O\left\{\begin{matrix}(AzH^2)'\\(AzH^2)'\end{matrix}\right.$ urée.

$\overset{\prime\prime}{C}O(AzH)''$ acide cyanique.

Les deux dernières combinaisons peuvent être envisagées comme dérivées du type ammoniaque.

L'acide cyanique dérive de 1 molécule d'ammoniaque par la substitution du radical diatomique CO qu'on a nommé carbonyle, à 2 atomes d'hydrogène.

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \qquad Az\left\{\begin{matrix}(CO)''\\H\end{matrix}\right.$$

Acide cyanique.

L'urée dérive de 2 molécules d'ammoniaque par la substitution du radical carbonyle à 2 atomes d'hydrogène.

$$Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. \qquad Az^2\left\{\begin{matrix}(CO)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Urée.

L'urée est donc la *diamide carbonique*.

ACIDE CYANIQUE

COAzH

MM. Liebig et Woehler ont obtenu cet acide en soumettant l'acide cyanurique à la distillation sèche. Une molécule de cet acide, qui est un polymère de l'acide cyanique, se dédouble en cette circonstance en trois molécules d'acide cyanique.

$$\underset{\text{Acide cyanurique.}}{C^3O^3Az^3H^3} = \underset{\text{Acide cyanique.}}{3COAzH}$$

Ce dernier acide se condense à quelques degrés au-dessus de 0° en un liquide incolore doué d'une odeur forte et irritante. Il est très-peu stable. Dès qu'on le sort du mélange réfrigérant où il s'est condensé, il fait entendre, à quelques degrés au-dessus de 0°, des petillements et de légères explosions, et se convertit, par suite d'une transformation moléculaire, en une masse blanche amorphe qu'on nomme *cyamélide*. Ce dernier corps se forme d'ailleurs en même temps que l'acide cyanique par la distillation sèche de l'acide cyanurique.

Cyanate de potassium. COAzK. — Pour préparer ce corps on fait un mélange intime de 2 parties de ferrocyanure de potassium bien sec avec 1 partie de peroxyde de manganèse en poudre très-fine. On introduit ce mélange dans une capsule en tôle à fond plat qu'on chauffe au rouge obscur. On remue continuellement la masse : on la voit alors noircir puis entrer en demi-fusion ; après le refroidissement, on la réduit en poudre et on l'épuise à chaud par l'alcool à 80° centigrades. Par le refroidissement, les solutions alcooliques filtrées laissent déposer le cyanate de potassium sous forme de cristaux lamelleux, transparents, anhydres.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool concentré froid.

Expérience. Je verse de l'acide chlorhydrique dans une solution aqueuse de cyanate de potassium : il se dégage du gaz carbonique avec une vive effervescence. La liqueur renferme du chlorure d'ammonium.

$$COAzH + H^2O = CO^2 + AzH^3$$

Cyanate d'ammonium. — Ce sel se forme lorsqu'on dirige les vapeurs d'acide cyanique dans un ballon renfermant du gaz ammoniac. C'est une masse solide, blanche, très-soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse, traitée par l'acide chlorhydrique, dégage du gaz carbonique comme la solution du cyanate de potassium. Lorsqu'on l'abandonne à lui-même pendant quelques jours, en solution aqueuse, ou qu'on fait bouillir cette solution, le cyanate d'ammonium se convertit en urée.

Digitized by Google

$$\underset{\text{Cyanate d'ammonium.}}{COAz(AzH^4)} = \underset{\text{Urée.}}{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}}$$

URÉE

CH^4Az^2O

Ce corps est le principe le plus abondant de l'urine dont on l'a d'abord retiré. M. Woehler, le premier, a obtenu l'urée artificiellement en unissant l'acide cyanique à l'ammoniaque.

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{COAzH} + H^3Az = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

Cette découverte offre le premier exemple de la synthèse d'un corps organique.

L'urée se forme encore par l'action du gaz chloroxycarbonique sur l'ammoniaque. (Natanson.)

$$\underset{\text{Gaz chloroxy-carbonique.}}{CO\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}} + 2AzH^3 = \underset{\text{Urée.}}{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}} + 2HCl$$

Elle prend aussi naissance par l'action de l'ammoniaque sur le carbonate d'éthyle.

$$\underset{\text{Carbonate d'éthyle.}}{CO\begin{cases}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{cases}} + 2AzH^3 = \underset{\text{Urée.}}{CO\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\end{cases}} + \underset{\text{Alcool.}}{2(C^2H^5.OH)}$$

Ces réactions démontrent que l'urée est l'amide de l'acide carbonique, c'est-à-dire la diamide carbonique.

Préparation. — 1° Pour retirer l'urée de l'urine, on concentre celle-ci au bain-marie en consistance sirupeuse ; on laisse refroidir et on ajoute un excès d'acide azotique froid. La liqueur se prend en une masse de cristaux qui sont ordinairement colorés en jaune brun. On les fait égoutter, on les lave à l'eau glacée, puis on les redissout dans l'eau chaude, et on ajoute à la solution du charbon animal lavé à l'acide chlorhydrique. On chauffe au bain-marie pendant quelques instants, puis on filtre. Par le re-

froidissement on obtient des cristaux incolores d'azotate d'urée.

On les délaye dans l'eau, et l'on ajoute peu à peu une solution concentrée de carbonate de potassium jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Il se dégage du gaz carbonique et il se forme de l'azotate de potassium. L'acide est mis en liberté. On évapore la liqueur à siccité au bain-marie et on épuise le résidu par l'alcool absolu. L'urée se dissout, l'azotate de potassium reste. La solution alcoolique étant concentrée, l'urée cristallise.

2° On prépare du cyanate de potassium en chauffant sur une plaque de tôle 28 parties de ferrocyanure de potassium bien sec et 14 parties de peroxyde de manganèse, ainsi que nous l'avons indiqué page 423. On pulvérise grossièrement la masse refroidie, et on l'épuise à l'eau froide, qui dissout le cyanate de potassium. A la liqueur filtrée on ajoute 20 parties de sulfate d'ammonium, et on évapore à siccité, au bain-marie. Le résidu est épuisé par l'alcool bouillant qui dissout l'urée et laisse du sulfate de potassium.

Dans cette opération, le cyanate de potassium et le sulfate d'ammonium forment, par double décomposition, du sulfate de potassium et du cyanate d'ammonium qui se convertit en urée.

Propriétés. — L'urée se sépare de sa solution aqueuse en longs prismes aplatis et striés. La solution alcoolique la laisse quelquefois déposer en prismes à base carrée.

Ces cristaux sont incolores; ils possèdent une saveur fraîche. Ils se dissolvent dans leur poids d'eau à 15°, et dans 5 parties d'alcool froid, d'une densité de 0,816. Ils sont très-peu solubles dans l'éther.

Expérience. J'ajoute une solution d'urée à une solution concentrée de chlorure de chaux. Il se produit immédiatement un abondant dégagement de gaz, mélange d'azote et de gaz carbonique. L'urée se détruit entièrement.

$$CH^4Az^2O + H^2O + 3Cl^2 = CO^2 + Az^2 + 6HCl$$

La solution aqueuse de chlore agit comme le chlorure de chaux.

L'acide azoteux détruit instantanément l'urée en formant de l'eau, du gaz carbonique et de l'azote :

$$CH^4Az^2O + Az^2O^5 = CO^2 + 2H^2O + 2Az^2$$

Action de la chaleur sur l'urée. — L'urée fond à 120°. Lorsqu'on la porte rapidement à une température plus élevée, elle laisse dégager de l'ammoniaque et livre un résidu blanc qui est *l'acide cyanurique*. Ce corps est l'acide tricyanique :

$$C^3O^3Az^3H^3 = \begin{matrix} (CO)''\overset{V}{A}zH \\ (CO)''\overset{|}{A}zH \\ (CO)''\overset{|}{A}zH \end{matrix}$$

Il est peu soluble dans l'eau froide. Il se dépose en petits cristaux incolores de sa solution aqueuse bouillante. Il renferme alors 2 molécules d'eau de cristallisation.

Soumis à la distillation sèche, il se convertit en acide cyanique (page 422).

Combinaisons de l'urée avec les acides. — *Expérience.* Si l'on verse de l'acide nitrique dans une solution concentrée d'urée, la liqueur se prend en une masse de cristaux blancs lamelleux, qui sont de l'azotate d'urée $CH^4Az^2O,HAzO^3$.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ils rougissent fortement le tournesol. Ils se décomposent à 140° en dégageant une grande quantité de gaz.

On connaît aussi un chlorhydrate d'urée CH^4Az^2O,HCl et un oxalate d'urée $2CH^4Az^2O,C^2H^2O^4$. Ce dernier sel se précipite en petits cristaux incolores et grenus, lorsqu'on ajoute une solution concentrée d'acide oxalique à une solution concentrée d'urée.

Combinaisons de l'urée avec les oxydes et avec les sels. — Il existe plusieurs combinaisons d'urée et d'oxyde mercurique. Elles prennent naissance soit par l'action directe de l'oxyde mercurique sur l'urée qui dissout cet oxyde, soit par la réaction du sublimé corrosif ou de l'azotate mercurique sur l'urée qui est précipitée par ces deux sels. L'oxyde d'argent, récemment précipité, se convertit, dans une solution d'urée, en une poudre grise, combinaison d'urée et d'oxyde d'argent.

Parmi les combinaisons que l'urée peut former avec divers sels, la plus importante résulte de l'action du chlorure de sodium

Digitized by Google

sur ce corps. Ce sont des cristaux incolores, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique et renfermant $CH^4Az^2O + NaCl + H^2O$.

URÉES COMPOSÉES

On désigne sous le nom d'*urées composées* des combinaisons qui dérivent de l'urée par la substitution de divers radicaux alcooliques à l'hydrogène du corps. On les obtient soit en faisant réagir l'acide cyanique sur les ammoniaques composées, soit en traitant les éthers cyaniques par l'ammoniaque ou par les ammoniaques composées. (Ad. Wurtz.)

$$\underset{\text{Acide cyanique.}}{COAzH} + \underset{\text{Éthylamine.}}{Az\begin{cases}C^2H^5\\H^2\end{cases}} = \underset{\text{Éthylurée.}}{CO\begin{cases}AzH(C^2H^5)\\AzH^2\end{cases}}$$

$$\underset{\substack{\text{Cyanate d'éthyle}\\\text{(éther cyanique).}}}{COAz(C^2H^5)} + AzH^3 = \underset{\text{Éthylurée.}}{CO\begin{cases}AzH(C^2H^5)\\AzH^2\end{cases}}$$

Voici la nomenclature et la composition des principales urées composées :

CH^4Az^2O	urée.
$CH^3(CH^3)Az^2O$	méthylurée.
$CH^3(C^2H^5)Az^2O$	éthylurée.
$CH^2(C^2H^5)^2Az^2O$	diéthylurée.
$CH(C^2H^5)^3Az^2O$	triéthylurée.
$CH^3(C^5H^{11})Az^2O$	amylurée.
$CH^3(C^6H^5)Az^2O$	phénylurée.
$CH^2(C^6H^5)^2Az^2O$	diphénylurée.

SULFOCYANATE DE POTASSIUM

CSAzK

Ce sel, qu'on nomme quelquefois sulfocyanure de potassium, répond au cyanate. L'atome d'oxygène de celui-ci s'y trouve remplacé par un atome de soufre.

Pour le préparer on chauffe au rouge obscur, dans un matras luté ou dans un creuset ouvert, un mélange de deux parties de

Digitized by Google

ferrocyanure de potassium avec une partie de fleur de soufre. Après le refroidissement, on dissout la masse dans l'eau, on filtre et on ajoute à la liqueur du carbonate de potassium tant qu'il se forme un précipité de carbonate ferreux. On filtre de nouveau, on évapore à siccité. On épuise le résidu par l'alcool et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée.

Le sulfocyanate de potassium cristallise en longs prismes striés qui ressemblent au salpêtre ou en aiguilles terminées par un pointement à 4 faces. Il est déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La solution de sulfocyanate de potassium produit dans les sels ferriques une coloration rouge de sang intense, due à la formation d'un sulfocyanate ferrique.

ALCOOLS MONOATOMIQUES ET DÉRIVÉS

Les composés que nous allons étudier font partie de la grande classe des alcools (p. 401). Ce sont des hydrates neutres, dérivant d'un carbure d'hydrogène par la substitution du radical oxhydryle à un atome d'hydrogène. Parmi ces corps, les plus importants sont ceux qui se rattachent à l'alcool ordinaire ou hydrate d'éthyle, et dont nous avons indiqué la série, page 402. L'esprit-de-bois ou hydrate de méthyle est le terme le plus simple de cette série. En étudiant ses combinaisons en 1835, MM. Dumas et Peligot ont, les premiers, appelé l'attention sur la fonction « alcool. »

COMBINAISONS MÉTHYLIQUES

On peut y admettre l'existence d'un radical CH^3 auquel on a donné le nom de méthyle. L'esprit-de-bois est l'hydrate, le gaz des marais est l'hydrure de méthyle. A cet hydrure correspondent un chlorure, un bromure, un iodure. Le chloroforme est le chlorure de méthyle dichloré, ou l'hydrure de méthyle tri-

chloré. A l'hydrate de méthyle se rattachent les sels de méthyle, résultant de l'action des acides sur ce corps, et qui sont à l'hydrate de méthyle ce que les sels de potassium sont à l'hydrate de potassium. Ce sont les éthers méthyliques composés. Les formules suivantes feront comprendre les relations qui existent entre tous ces composés :

CH^3H	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$
Hydrure de méthyle.	Hydrate de méthyle.
CH^3Cl	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}O$
Chlorure de méthyle.	Oxyde de méthyle.
$CHCl^2Cl$	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\CH^3\end{matrix}\right\}O$
Chloroforme.	Acétate de méthyle.

Nous décrirons ces combinaisons d'une manière très-sommaire.

HYDRURE DE MÉTHYLE OU HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ

(GAZ DES MARAIS)

CH^4

Le gaz inflammable qui se dégage de la vase des marais se produit artificiellement par l'action d'un excès d'alcali sur l'acide acétique. (Persoz et Dumas.)

Préparation. — Pour le préparer, on chauffe, dans une cornue ou dans un ballon de verre muni d'un tube de dégagement, 1 partie d'acétate de sodium sec et 1 partie de soude caustique. On recueille le gaz qui se dégage sur la cuve à eau.

Propriétés. — Il est incolore, inodore, incoercible. Sa densité est égale à 0,559. Il est très-peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool. Il brûle à l'air avec une flamme jaune moins éclairante que celle du gaz éthylène ou hydrogène bicarboné. Un mélange de gaz des marais et d'oxygène détone avec violence au contact d'une bougie allumée ou d'une étincelle électrique

Expérience. J'introduis dans un eudiomètre à mercure 2 volumes de gaz des marais et 4 volumes de gaz oxygène, et je fais passer l'étincelle électrique. Une vive lumière éclate. Après

la combustion, je constate que le mercure est remonté dans l'eudiomètre et que le volume du gaz est réduit au tiers (2 volumes). Si j'introduis de la potasse caustique, tout le gaz est absorbé. 2 volumes de gaz hydrure de méthyle produisent donc en brûlant 2 volumes de gaz carbonique et consomment 4 volumes d'oxygène. Cette expérience permet d'établir la composition du gaz hydrure de méthyle.

En effet, 2 volumes de gaz carbonique renferment 2 volumes d'oxygène unis à 1 volume (1 atome) de carbone; celui-ci était donc contenu dans les 2 volumes de gaz hydrure de méthyle.

Les 2 autres volumes d'oxygène consommés ont été employés à former de l'eau avec 4 volumes d'hydrogène. Ceux-ci étaient donc contenus dans les deux volumes de gaz hydrure de méthyle.

On en conclut que ce gaz renferme, en 2 volumes, 1 atome de carbone et 4 atomes d'hydrogène.

$$CH^4 = 2 \text{ vol.}$$

Un mélange de chlore et d'hydrure de méthyle fait explosion lorsqu'il est frappé par la lumière solaire. A la lumière diffuse, l'action est moins vive, surtout si l'on a soin d'ajouter un gaz inerte, tel que le gaz carbonique. Il se forme alors, en présence d'un excès de chlore, du chloroforme et finalement du perchlorure de carbone.

$$CH^4 + 3Cl^2 = 3HCl + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3}$$

$$CH^4 + 4Cl^2 = 4HCl + \underset{\text{Perchlorure de carbone.}}{CCl^4}$$

On voit que dans ces réactions le chlore *se substitue* à l'hydrogène atome par atome.

Inversement, lorsqu'on soumet le chloroforme ou le perchlorure de carbone à l'action de l'hydrogène naissant, on peut réaliser une *substitution inverse* et convertir ces corps chlorés en hydrure de méthyle. Pour cela, il suffit de les mettre au contact de l'amalgame de sodium et de l'eau. Celle-ci, en se décomposant par l'action du sodium, constitue une source d'hydrogène.

HYDRATE DE MÉTHYLE OU ALCOOL MÉTHYLIQUE
(ESPRIT-DE-BOIS)

$$CH^4O = CH^3.OH$$

Les produits de la distillation du bois renferment environ 1 p. 100 d'un liquide spiritueux, qui a été d'abord désigné sous le nom d'esprit de bois. On l'isole par plusieurs distillations et rectifications sur la chaux; car, étant plus volatil que les autres produits, il passe le premier.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur spiritueuse. Il bout à 66°,5. Densité à 0° = 0,8142.

Il est inflammable et brûle avec une flamme peu éclairante. Il est miscible à l'eau, l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il dissout la baryte caustique et forme avec elle une combinaison définie. Avec le chlorure de calcium, il forme un composé cristallin $CaCl^2 + 4CH^4O$.

Le potassium et le sodium réagissent énergiquement sur l'esprit-de-bois. Le métal se dissout avec dégagement d'hydrogène et formation d'un méthylate de potassium ou de sodium :

$CH^3.OH$	$CH^3.OK$
Hydrate de méthyle.	Méthylate de potassium.

Expérience. Qu'on abandonne, sous une cloche, de l'alcool méthylique, en présence de quelques verres de montre remplis de noir de platine, de telle sorte que les vapeurs de l'esprit-de-bois arrivent au contact de ce métal mélangées d'air, on pourra constater bientôt que le liquide sera devenu fortement acide.

C'est de l'acide formique qui a pris naissance dans ces conditions par l'oxydation lente de l'esprit-de-bois.

$$\underset{\text{Hydrate de méthyle.}}{CH^3.OH} + O^2 = \underset{\text{Acide formique (hydrate de formyle).}}{CHO.OH} + H^2O$$

OXYDE DE MÉTHYLE
$(CH^3)^2O$

Lorsqu'on chauffe l'alcool méthylique avec deux fois son poids

d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz incolore qui est l'oxyde de méthyle.

$$\underset{\text{Hydrate de méthyle.}}{2CH^3OH} = \underset{\text{Oxyde de méthyle.}}{(CH^3)^2O} + H^2O$$

Ce gaz résulte donc de la déshydratation de l'hydrate de méthyle. C'est l'éther méthylique. Il est à l'alcool méthylique ce que l'éther ordinaire est à l'alcool éthylique (esprit-de-vin).

Il est incolore, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau. Soumis à un froid très-intense, il se liquéfie.

CHLORURE, BROMURE ET IODURE DE MÉTHYLE

Ces composés peuvent être envisagés comme du gaz des marais dont 1 atome d'hydrogène aurait été remplacé par 1 atome de chlore, de brome ou d'iode (page 400).

Ils prennent naissance par l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique concentrés sur l'esprit-de-bois.

$$CH^3OH + HCl = CH^3Cl + H^2O$$

De fait, ces corps dérivent de ces hydracides par la substitution du groupe méthyle à l'atome d'hydrogène.

$$\underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{HCl} \qquad \underset{\text{Chlorure de méthyle.}}{(CH^3)Cl}$$

Le *chlorure de méthyle* est un gaz incolore doué d'une odeur agréable. Exposé à un froid très-intense, il se condense en un liquide qui bout à — 22°. Lorsqu'on le chauffe pendant longtemps avec une solution concentrée de potasse caustique, il se convertit en alcool méthylique.

Le *bromure de méthyle* CH^3Br est un liquide incolore qui bout à 13°.

L'*iodure de méthyle* CH^3I bout à 43°. On l'obtient en introduisant peu à peu de l'iode dans un mélange de phosphore amorphe et d'esprit-de-bois et en distillant. On précipite le liquide distillé par l'eau.

Digitized by Google

CHLOROFORME

$CHCl^3$

Ce corps important a été découvert en 1831 par MM. Soubeiran et Liebig.

Pour le préparer, on distille de l'alcool ou de l'esprit-de-bois avec un mélange de chlorure de chaux et de chaux caustique. Le liquide distillé est formé de deux couches, dont l'inférieure est du chloroforme impur. On le sépare, on le lave à l'eau, puis avec une solution de carbonate de potassium, et on le rectifie sur le chlorure de calcium.

Le chloroforme est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur éthérée particulière et des plus suaves. Sa densité est égale à 1,48. Il bout à 60°,8. Il ne s'enflamme pas au contact d'une allumette ou d'une bougie.

Très-peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il dissout lui-même le soufre, le phosphore, l'iode, les corps gras, les résines, un grand nombre d'alcaloïdes, et, en général, les matières organiques très-riches en carbone.

Le chlore le convertit, par une action prolongée, en *perchlorure de carbone* CCl^4, liquide incolore, bouillant à 77°.

Une solution alcoolique de potasse le décompose, à l'ébullition, en formiate et en chlorure.

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + 4KHO = 2H^2O + 3KCl + \underset{\text{Formiate de potassium.}}{CHKO^2}$$

Le chloroforme est très-employé en chirurgie comme agent anesthésique. On l'emploie généralement en inhalations, qui amènent bientôt l'insensibilité et l'abolition du mouvement.

CYANURE DE MÉTHYLE

$C^2H^3Az = CH^3Cy$

On obtient ce corps en distillant un mélange de méthylsulfate de potassium et de cyanure de potassium, ou encore en distillant

l'acétamide avec l'acide phosphorique anhydre, qui lui enlève 1 molécule d'eau.

$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O.AzH^2} - H^2O = \underset{\text{Cyanure de méthyle ou acétonitrile.}}{C^2H^3Az}$$

Le produit obtenu dans cette dernière réaction a reçu le nom d'*acétonitrile*.

Le cyanure de méthyle est un liquide incolore doué d'une odeur désagréable. Il bout à 77°. Une solution bouillante de potasse caustique le décompose en ammoniaque et en acétate.

$$\underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{CH^3\text{-}CAz} + 2H^2O = \underset{\text{Acide acétique.}}{CH^3\text{-}CO\text{-}OH}$$

AZOTATE DE MÉTHYLE

$(CH^3)AzO^3$

Ce corps, qui représente de l'acide azotique $HAzO^3$, dont l'hydrogène basique a été remplacé par du méthyle, offre un exemple d'un éther composé méthylique.

Pour le préparer, on place dans une cornue 50 grammes de salpêtre en poudre et l'on y ajoute un mélange de 100 grammes d'acide sulfurique et de 50 grammes d'esprit-de-bois. La réaction s'accomplit sans le secours de la chaleur. On l'achève en distillant au bain-marie. On lave à l'eau le liquide condensé dans le récipient, et on le rectifie à plusieurs reprises sur un mélange de massicot et de chlorure de calcium.

Liquide incolore, neutre, d'une densité de 1,182. Point d'ébullition 66°.

La vapeur de l'azotate de méthyle détone avec violence lorsqu'on la chauffe au-dessus de 150°.

FULMINATES DE MERCURE ET D'ARGENT

Parmi les combinaisons importantes qu'on peut rattacher aux composés organiques les plus simples, nous devons mentionner

Digitized by Google

encore les sels explosifs qui sont connus sous le nom de *fulminates de mercure et d'argent.*

On les obtient en dissolvant du mercure ou de l'argent dans de l'acide azotique et ajoutant de l'alcool à la solution encore chaude. Au bout de quelques minutes, il se déclare une vive effervescence, et le fulminate de mercure ou d'argent se dépose sous forme d'un précipité blanc cristallin. Secs, ces corps détonent avec violence soit par le choc, soit par la chaleur. Le fulminate de mercure forme la base des capsules fulminantes.

La composition de ces sels est digne d'intérêt : ils renferment dans leur molécule un groupe monoatomique (AzO^2), un groupe cyanogène (CAz) et un atome de mercure, tout cela uni à 1 atome de carbone dont les 4 atomicités se trouvent ainsi saturées.

Le fulminate d'argent offre une composition analogue.

On peut donc rattacher les fulminates aux composés organiques renfermant 1 atome de carbone, particulièrement au cyanure de méthyle (Kekulé) (p. 453).

$\overset{IV}{C}$ H H H H	gaz des marais.
C H H H Cy	cyanure de méthyle.
$C(AzO^2)'Ag$ Ag Cy	fulminate d'argent.
$C(AzO^2)'$ $(Hg)''$ Cy	fulminate de mercure.

COMBINAISONS ÉTHYLIQUES

On nomme éthyle le reste monoatomique $(C^2H^5)' = C^2H^6 - H$ qui forme le radical de l'alcool ordinaire. On connaît de nombreuses combinaisons dans lesquelles entre ce radical.

Uni à l'hydrogène, il forme un gaz C^2H^6 qu'on nomme hydrure d'éthyle. Les chlorure, bromure, iodure, cyanure d'éthyle étaient désignés autrefois sous le nom d'*éthers simples*.

C^2H^5Cl	chlorure d'éthyle.
C^2H^5Br	bromure d'éthyle.
C^2H^5I	iodure d'éthyle.
C^2H^5CAz	cyanure d'éthyle.

L'alcool ordinaire est l'hydrate, l'éther l'oxyde d'éthyle.

$C^2H^5\text{-}OH$. . . . . alcool.
$C^2H^5\text{-}O\text{-}C^2H^5 = (C^2H^5)^2O$ oxyde d'éthyle.

Les *éthers composés neutres* dérivent des acides correspondants, par la substitution du radical C^2H^5 à leur hydrogène basique.

$C^2H^3O\text{-}OH$ Acide acétique.	$C^2H^3O^3\text{-}O.C^2H^5$
$C^2O^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Acide oxalique.	$C^2O^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$ Éther oxalique.
$PhO\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ Acide phosphorique.	$PhO\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.$ Éther phosphorique (phosphate triéthylique).

L'éthyle existe dans les composés les plus divers. Il peut se substituer à l'hydrogène de l'ammoniaque pour former les bases éthylées (pages 407 et 450). Il peut s'unir à divers métalloïdes et métaux (page 408).

Éthyle libre $C^4H^{10} = (C^2H^5)^2$. — Lorsqu'on essaye de le mettre en liberté en chauffant de l'iodure d'éthyle à 150° dans des tubes scellés avec du zinc, il se combine en quelque sorte à lui-même en doublant sa molécule. (Frankland.)

$$2C^2H^5I + Zn = ZnI^2 + (C^2H^5)^2$$

Il se forme ainsi un gaz qui ne se liquéfie qu'à — 23° et qu'on nomme éthyle libre. Il n'est plus susceptible de régénérer les combinaisons éthyliques renfermant le radical simple (C^2H^5). Traité par le brome il forme de l'acide bromhydrique et un bromure $C^4H^8Br^2$, que M. Carius croit identique avec le bromure de butylène.

Hydrure d'éthyle. C^2H^6. — M. Frankland a obtenu ce gaz en traitant le zinc-éthyle par l'eau.

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{(C^2H^5)^2Zn} + 2H^2O = \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{2C^2H^5H} + \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{ZnH^2O^2}$$

C'est un gaz incolore brûlant avec une flamme éclairante légèrement bleuâtre.

ALCOOL OU HYDRATE D'ÉTHYLE

$$C^2H^6O = C^2H^5.OH$$

L'alcool est le produit de la fermentation des liquides sucrés, qui renferment en dissolution de la glucose ou un sucre pouvant se transformer en glucose.

On peut former l'alcool par synthèse par divers procédés :

1° En faisant absorber le gaz éthylène par l'acide sulfurique (Hennel et Faraday) et en soumettant à l'ébullition l'acide éthylsulfurique ainsi formé (Berthelot) ;

$$C^2H^4 + H^2SO^4 = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2O^4$$

Acide éthylsulfurique.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4 + H^2O = C^2H^5.OH + H^2SO^4$$

Acide éthylsulfurique. Alcool.

2° En chauffant le gaz éthylène avec l'acide iodhydrique et en décomposant par la potasse caustique l'iodure d'éthyle ainsi formé. (Berthelot.)

$$C^2H^4 + HI = C^2H^5I$$
$$C^2H^5I + KHO = KI + C^2H^5.OH$$

Préparation et purification de l'alcool. — On fabrique l'alcool, dans les arts, en distillant des liquides fermentés, tels que le vin, le jus de betteraves fermenté, le moût obtenu par la saccharification de la fécule ou du grain et soumis ensuite à la fermentation. Les appareils dont on se sert aujourd'hui pour faire cette opération ont acquis un tel degré de perfection qu'on peut obtenir du premier coup, par une seule distillation, de l'alcool à 95° centésimaux.

Pour préparer l'alcool à l'état de pureté absolue, on rectifie l'alcool du commerce sur des substances avides d'eau, telles que le carbonate de potassium sec, la chaux caustique, la baryte caustique.

Pour enlever les dernières traces d'eau et pour obtenir l'alcool dit *absolu*, on distille de nouveau sur de la baryte caustique l'alcool déjà rectifié. On peut aussi y dissoudre un morceau de sodium et rectifier ensuite au bain-marie.

Propriétés. — L'alcool est un liquide incolore mobile, doué d'une odeur spiritueuse agréable. Densité à $0^{\circ} = 0,8095$. Point d'ébullition $78^{\circ},4$ sous la pression normale.

L'alcool se mêle à l'eau et à l'éther en toutes proportions. Exposé à l'air, il en attire l'humidité. Il dissout un grand nombre de gaz, de liquides, de solides. On désigne sous le nom de *teintures* les solutions de diverses substances médicamenteuses dans l'alcool. Parmi les corps simples solubles dans l'alcool nous citerons l'iode. Les hydrates de potassium et de sodium s'y dissolvent abondamment. Il en est de même de la plupart des acides minéraux. Beaucoup de chlorures y sont solubles. Tels sont ceux de calcium, de strontium, de zinc ; les chlorures ferrique, cuivrique, mercurique, aurique.

L'alcool dissout les alcaloïdes naturels, les essences, les résines, les corps gras, ces derniers moins bien que ne fait l'éther.

A l'approche d'un corps incandescent l'alcool s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme peu éclairante, bleuâtre. Au contact du noir de platine, les vapeurs d'alcool mélangées d'air, subissent la combustion lente, qui donne naissance successivement à de l'aldéhyde et à de l'acide acétique.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} + O = \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2O$$

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + O = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

Expérience. Si l'on projette de l'alcool sur de l'acide chromique déposé sur une brique, il s'enflamme instantanément et l'acide chromique est réduit en oxyde de chrome.

Le chlore attaque l'alcool avec une énergie extrême. Le produit final de la réaction est un corps qui a reçu le nom de *chloral* (Liebig, Dumas) et qui renferme C^2HCl^3O. Il se rattache à l'aldéhyde. Si ce dernier est l'hydrure d'acétyle $C^2H^3O.H$, le chlo-

ral est l'hydrure de trichloracétyle $C^2Cl^3O.H$. A l'état de pureté, le chloral est un liquide incolore bouillant à 94°,4. (Dumas.)

Expérience. Qu'on jette un morceau de potassium ou de sodium dans de l'alcool pur : le métal va fondre aussitôt, puis se dissoudre avec dégagement d'hydrogène.

Le produit de la réaction est une matière solide cristalline, qui est l'éthylate de potassium ou de sodium, c'est-à-dire un corps dérivant de l'alcool par la substitution d'un atome de métal alcalin à un atome d'hydrogène.

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O$
Alcool.	Éthylate de potassium.	Éthylate de sodium.

OXYDE D'ÉTHYLE OU ÉTHER

$(C^2H^5)^2O$

Expériences. Si l'on ajoute de l'iodure d'éthyle à une solution alcoolique d'éthylate de sodium et qu'on chauffe doucement, il se forme un dépôt d'iodure de sodium et il se dégage des vapeurs qui vont se condenser dans un récipient refroidi en un liquide éthéré. Ce liquide est l'oxyde d'éthyle.

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = NaI + \underset{\text{Oxyde d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

Que l'on remplace dans l'expérience précédente l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, il se formera un liquide extrêmement volatil qui constitue l'oxyde double d'éthyle et de méthyle.

$$\underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + \underset{\text{Éthylate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O} = NaI + \underset{\text{Oxyde d'éthyle et de méthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}O}$$

Ces expériences classiques, dues à M. Williamson, montrent que l'oxyde d'éthyle renferme deux groupes éthyliques. On peut l'envisager comme de l'alcool dont 1 atome d'hydrogène (celui qui est en rapport avec l'oxygène) a été remplacé par un groupe éthylique.

$H-O-H$	C^2H^5-O-H	$C^2H^5-O-C^2H^5$
Eau.	Alcool.	Oxyde d'éthyle.

Préparation. — On prépare l'éther, dans les arts, en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool. Pour cela on fait chauffer un mélange de 9 parties d'acide sulfurique concentré et de 5 parties d'alcool à 90 centièmes, et l'on fait arriver dans ce mélange un filet continu d'alcool. La température du liquide ne doit pas s'élever au-dessus de 140° à 145°. Dans ces conditions, on recueille dans le récipient, qu'il importe de bien refroidir, un mélange d'éther et d'eau ; en même temps il passe un peu d'alcool, et vers la fin de l'opération une petite quantité d'acide sulfureux. On purifie le produit par des lavages avec un lait de chaux et à l'eau pure ; puis on le rectifie au bain-marie sur du chlorure de calcium.

Théorie de l'éthérification. — La transformation de l'alcool en éther est une véritable déshydratation qui s'opère sous l'influence de l'acide sulfurique.

$$2(C^2H^5.OH) = (C^2H^5)^2O + H^2O$$

M. Williamson admet avec raison qu'elle s'effectue en deux phases distinctes.

Dans la première il se forme de l'acide éthylsulfurique et de l'eau.

$$\underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO^4} = \underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4} + H^2O$$

Dans la seconde, une nouvelle molécule d'alcool réagissant sur l'acide éthylsulfurique, il se forme de l'éther, et de l'acide sulfurique est régénéré.

$$\underset{\text{Acide éthylsulfurique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Éther.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO^4}$$

Il passe donc dans le récipient de l'eau et de l'éther, ces deux produits provenant de deux phases distinctes de la réac-

tion. Il se forme sans cesse de l'acide éthylsulfurique, lequel, décomposé sans cesse, régénère de l'acide sulfurique apte à agir sur de nouvelles portions d'alcool. Toutefois l'opération, bien que continue, ne saurait durer indéfiniment, car le mélange noircit à la fin et devient impropre à éthérifier.

Propriétés de l'éther. — L'éther est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une saveur brûlante d'abord, puis fraîche, d'une odeur suave, agréable, qu'on nomme éthérée. Densité à $0^\circ = 0,7366$. Point d'ébullition, 34°,5, sous la pression normale.

Il est peu miscible à l'eau, à la surface de laquelle il forme une couche séparée. 9 parties d'eau dissolvent 1 partie d'éther; 36 parties d'éther dissolvent 1 partie d'eau. L'éther se dissout en fortes proportions dans l'alcool et dans l'esprit-de-bois.

Il dissout, en petite quantité, le soufre et le phosphore; en quantité notable, le brome, l'iode, les chlorures ferrique, mercurique, ainsi que platinique, et un grand nombre de corps organiques, tels que les huiles, les graisses, les résines, les alcaloïdes, etc.

Il est très-inflammable et brûle avec une flamme très-éclairante. Mêlée à l'air ou à l'oxygène, sa vapeur produit une violente détonation.

Expérience. Dans un verre à pied, au fond duquel se trouve de l'éther, je suspends une spirale de fil de platine chauffée de façon que l'extrémité inférieure du fil métallique arrive à une petite distance du niveau du liquide. Aussitôt je vois la spirale entrer dans une vive incandescence et mettre le feu à l'éther.

Fig. 99.

Cet effet est dû aux vapeurs d'éther qui, arrivant au contact du platine mélangées d'air, subissent la combustion lente. De là une production de chaleur et l'incandescence du fil.

On connaît deux corps qui ont des rapports intimes de compo-

sition avec l'alcool et avec l'éther. Ce sont le *sulfhydrate* et le *sulfure d'éthyle*. Le premier, qu'on désignait autrefois sous le nom de *mercaptan*, représente de l'alcool sulfuré; le second, de l'éther sulfuré, c'est-à-dire de l'éther dont l'atome d'oxygène serait remplacé par un atome de soufre.

$C^2H^5.OH$	$(C^2H^5)^2O$
Hydrate d'éthyle.	Oxyde d'éthyle.
$C^2H^5.SH$	$(C^2H^5)^2S$
Sulfhydrate d'éthyle.	Sulfure d'éthyle.

CHLORURE D'ÉTHYLE

C^2H^5Cl

On prépare ce corps en saturant l'alcool de gaz chlorhydrique et distillant au bain-marie. Il se dégage du chlorure d'éthyle qu'on fait passer d'abord dans un flacon laveur, puis dans un tube rempli de fragments de chlorure de calcium, et qu'on condense ensuite dans un mélange réfrigérant.

Au-dessous de 11°, le chlorure d'éthyle est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur pénétrante et agréable. Il bout à 11°. Il est inflammable et brûle avec une flamme bordée de vert.

Dérivés chlorés du chlorure d'éthyle. — Lorsqu'on soumet le chlorure d'éthyle à l'action du chlore, on obtient successivement plusieurs composés formés par la substitution, atome par atome, du chlore à l'hydrogène. Voici la nomenclature et la composition de ces composés chlorés qui ont été découverts par M. Regnault :

C^2H^5Cl	chlorure d'éthyle.
$C^2H^4Cl^2$	chlorure d'éthyle monochloré. — Bout à 64°.
$C^2H^3Cl^3$	chlorure d'éthyle dichloré. — Bout à 75°.
$C^2H^2Cl^4$	chlorure d'éthyle trichloré. — Bout à 102°.
C^2HCl^5	chlorure d'éthyle tétrachloré. — Bout à 146°.
C^2Cl^6	chlorure d'éthyle perchloré, perchlorure de carbone.

Dans le dernier de ces corps, les atomes d'hydrogène ont tous disparu pour faire place à autant d'atomes de chlore. Le perchlorure de carbone est solide, cristallin. Il fond à 162°. Il bout à 182°. (Faraday.)

Digitized by Google

IODURE D'ÉTHYLE

C^2H^5I

On prépare ce corps important en faisant réagir l'alcool sur l'iode en présence du phosphore amorphe. Il se forme de l'iodure de phosphore qui, réagissant sur l'alcool, forme un acide du phosphore et de l'iodure d'éthyle. Celui-ci distille dans le récipient avec de l'alcool qui échappe à la réaction. On ajoute de l'eau, on recueille la couche inférieure, on la déshydrate sur du chlorure de calcium et on la rectifie au bain-marie.

L'iodure d'éthyle est un liquide incolore, mais qui se colore en brun lorsqu'on le conserve, surtout à la lumière. Densité à 0° = 1,9755. Point d'ébullition 72°,2.

Il est capable d'échanger l'iode par double décomposition, comme ferait l'iodure de potassium.

Expérience. Dans une solution alcoolique d'azotate d'argent, je verse de l'iodure d'éthyle : il se forme immédiatement un précipité jaune d'iodure d'argent et de l'azotate d'éthyle qui reste en solution.

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Azotate d'argent.}}{AgAzO^3} = AgI + \underset{\text{Azotate d'éthyle.}}{(C^2H^5)AzO^3}$$

CYANURE D'ÉTHYLE

$C^3H^5Az = C^2H^5CAz$

Ce composé se forme lorsqu'on distille le propionate d'ammonium avec l'acide phosphorique anhydre.

$$\underset{\text{Propionate d'ammonium.}}{C^3H^5(AzH^4)O^2} = \underset{\text{Cyanure d'éthyle.}}{C^3H^5Az} + 2H^2O$$

En raison de ce mode de formation, on nomme quelquefois le cyanure d'éthyle *propionitrile*. Le même corps existe dans le produit de la distillation d'un mélange de cyanure de potassium et d'éthylsulfate de potassium.

Digitized by Google

$$CAzK + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\K\end{matrix}\right\}SO^4 = \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO^4 + C^2H^5CAz$$

Éthylsulfate de potassium. — Sulfate de potassium. — Cyanure d'éthyle.

Mais ce produit, qui est liquide et qui présente un point d'ébullition variable, renferme, indépendamment du vrai cyanure d'éthyle, un isomère de ce corps qui a été découvert par M. Gautier, entrevu par M. Meyer dans l'action de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent.

Le cyanure d'éthyle est un liquide incolore doué d'une odeur pénétrante et agréable. Il bout à 96°,7. Son isomère bout à 79°.

Soumis à l'ébullition avec la potasse caustique, le cyanure d'éthyle forme du propionate et dégage de l'ammoniaque.

$$C^3H^5Az + KHO + H^2O = C^3H^5KO^2 + AzH^3$$

Cyanure d'éthyle. — Propionate de potassium.

Lorsqu'on introduit du cyanure d'éthyle dans un mélange d'acide sulfurique et de zinc, il fixe 4 atomes d'hydrogène et se convertit en propylamine. (Mendius.)

$$C^3H^5Az + H^4 = C^3H^9Az$$

Cyanure d'éthyle. — Propylamine.

AZOTITE D'ÉTHYLE OU ÉTHER AZOTEUX

$(C^2H^5)'AzO^2$

On obtient ce composé en faisant réagir l'acide azotique sur l'alcool. La réaction est très-violente et donne lieu à un dégagement très-abondant de gaz et de vapeurs. On les dirige dans des récipients refroidis où l'éther azoteux se condense.

C'est un liquide jaunâtre, très-volatil, doué d'une odeur rappelant celle des pommes. Il bout à 18°. Il est très-peu soluble dans l'eau. L'eau chaude le dédouble immédiatement en alcool et acide azoteux, celui-ci se décomposant lui-même en acide azotique et en bioxyde d'azote.

Digitized by Google

AZOTATE D'ÉTHYLE OU ÉTHER AZOTIQUE

$(C^2H^5)'AzO^3$

On l'obtient en faisant réagir l'alcool sur l'acide azotique en présence d'une petite quantité d'urée. Ce dernier corps empêche la réduction de l'acide azotique en acide azoteux. L'éther azotique passe dans le récipient. On le lave à l'eau, on le déshydrate sur le chlorure de calcium et on le rectifie. Il est liquide et doué d'une odeur éthérée, agréable. Il bout à 86°. Sa densité à 0° est égale à 1,1322.

La potasse le dédouble, comme tous les éthers composés. Il se forme de l'azotate et de l'alcool.

$$\underset{\text{Éther azotique.}}{(C^2H^5)AzO^3} + KOH = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Azotate de potassium.}}{KAzO^3}$$

Il se dissout dans l'ammoniaque, surtout à chaud, en formant de l'azotate d'ammoniaque et de l'éthylamine.

CYANATE D'ÉTHYLE

$$\left.\begin{matrix}CO\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$$

Pour le préparer, on distille au bain d'huile un mélange de 2 parties d'éthylsulfate de potassium et de 1 partie de cyanate de potassium récemment préparé et bien sec. On rectifie au bain-marie le produit condensé dans le récipient. (Wurtz.) Le cyanate d'éthyle est un liquide incolore doué d'une odeur très-irritante. Il bout à 60°. La potasse le dédouble en acide carbonique et en éthylamine (page 452). Il se combine avec l'ammoniaque avec dégagement de chaleur.

Les corps qu'on a nommés jusqu'ici acide cyanique et cyanate d'éthyle ne sont que les isomères des composés oxygénés du cyanogène. On devrait les nommer acide isocyanique et isocyanate d'éthyle. Le véritable éther cyanique $CAzO(C^2H^5)$ a été

Digitized by Google

obtenu par M. Cloëz. Il prend naissance par l'action du chlorure de cyanogène sur l'éthylate de sodium.

$$CAzCl + \left.\begin{matrix}C^2H^5\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CAz\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O + NaCl$$

La potasse dédouble ce corps comme tous les autres éthers composés, en alcool, en même temps qu'il se forme le sel de potassium correspondant.

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE OU SULFOVINIQUE

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4$$

Ce corps offre l'exemple d'un éther acide. Il résulte de la substitution d'un seul groupe éthylique à un atome d'hydrogène de l'acide sulfurique bibasique.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO^4 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4$$

Acide sulfurique. Acide éthylsulfurique.

Il se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Le mélange des deux corps s'échauffe. Si, après le refroidissement, on l'étend d'eau et qu'on sature le liquide par le carbonate de barium, il se forme un abondant dépôt de sulfate de barium, et il reste en dissolution un sel de barium soluble, qui est l'éthylsulfate. Pour obtenir l'acide éthylsulfurique en solution, il suffit de décomposer exactement ce sel par l'acide sulfurique étendu.

Par l'ébullition, la solution d'acide éthylsulfurique se décompose en acide sulfurique et en alcool.

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}SO^4 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO^4$$

Les éthylsulfates sont de beaux sels cristallisables et solubles dans l'eau.

SÉRIE DES ALCOOLS

L'alcool éthylique, dont nous venons de décrire sommairement les composés les plus importants, n'est pas le seul produit de la fermentation des liquides sucrés. D'autres alcools se forment, en petite quantité, dans cette réaction, qui s'opère, dans les arts, sur une si vaste échelle. Parmi ces alcools de fermentation nous signalerons :

1° L'*alcool propylique*, C^3H^8O, qui n'est que très-imparfaitement connu.

2° L'*alcool butylique*, $C^4H^{10}O$, qu'on peut séparer par distillation fractionnée de certains échantillons d'huile de pommes de terre ou d'huile de betteraves.

3° L'*alcool amylique*, $C^5H^{12}O$, qui constitue la partie la plus abondante de ces huiles, ainsi que de l'huile de marc de raisin. Ces produits ne sont autre chose que les résidus de la distillation des alcools de marc, de fécule, de betteraves.

L'alcool amylique est un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable. Il bout à 132°. Sa densité à 15° est égale à 0,8184. Il dévie le plan de polarisation à gauche. Il existe néanmoins un alcool amylique qui n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et que M. Pasteur qualifie d'inactif. Il bout à 130°. Différant par ses propriétés physiques de l'alcool amylique, dont il présente d'ailleurs la composition et les propriétés chimiques, il est isomérique avec ce corps. C'est là un cas d'*isomérie physique*.

4° L'*alcool hexylique* ou *caproïque*, $C^6H^{14}O$, qui existe en petite quantité dans les résidus de la distillation de l'huile de marc de raisin.

5° L'*alcool heptylique* ou *œnanthylique*, $C^7H^{16}O$, qui a la même origine.

On connaît d'autres alcools appartenant à la même série.

Alcool octylique. En distillant un des acides provenant de l'huile de ricin, l'acide ricinolique, avec la potasse caustique, M. Bouis l'a dédoublé en acide sébacique et en un nouvel alcool,

le 8me de la série. C'est l'alcool octylique ou caprylique $C^8H^{18}O$. Liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable, bouillant à 178°. L'équation suivante exprime la réaction qui lui donne naissance.

$$\underset{\text{Acide ricinolique.}}{C^{18}H^{34}O^3} + 2KHO = \underset{\text{Sébate potassique.}}{C^{10}H^{16}K^2O^4} + \underset{\text{Hydrate d'octyle.}}{C^8H^{18}O} + H^2$$

Alcool cétylique. On désigne sous le nom de *blanc de baleine* ou *spermacéti* la partie concrète d'une huile qui remplit les sinus crâniens du cachalot et d'autres cétacés. Convenablement purifié, ce corps se présente en belles lames nacrées fusibles à 49°. C'est un éther composé, dont la nature a été reconnue par M. Chevreul en 1823. En le soumettant à l'action de la potasse, ce chimiste l'a dédoublé en acide palmitique et en un nouvel alcool qu'il a nommé *éthal*, pour marquer son analogie avec l'alcool et l'éther. On le nomme aujourd'hui, *alcool cétylique* ou *hydrate de cétyle*.

$$\underset{\text{Palmitate de cétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\C^{16}H^{33}\end{matrix}\right\}O} + KHO = \underset{\text{Hydrate de cétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^{16}H^{33}\\H\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Palmitate potassique.}}{\left.\begin{matrix}C^{16}H^{31}O\\K\end{matrix}\right\}O}$$

Il appartient à la même série homologue que les alcools précédents.

Alcools des cires. Les alcools les plus complexes appartenant à cette série ont été retirés des cires. La cire d'abeilles ordinaire est un mélange d'un acide gras, $C^{27}H^{54}O^2$, qu'on désigne sous le nom d'acide *cérotique* (cérine) et d'un éther composé, le *palmitate de myricyle* (myricine). On sépare ces deux corps par l'alcool qui dissout facilement le premier, difficilement le second. En soumettant le palmitate de myricyle à l'action de la potasse, on l'a dédoublé en acide palmitique et en *hydrate de myricyle* ou alcool myricique $C^{30}H^{62}O$.

La *cire de Chine* est un éther composé. C'est du cérotate de céryle qu'on dédouble par l'action de la potasse en acide cérotique et en *hydrate de céryle* ou *alcool cérylique* $C^{27}H^{56}O$.

Les hydrates de cétyle, de céryle et de myricyle sont des corps solides.

ALCOOL ALLYLIQUE

Tous les alcools que nous venons de mentionner appartiennent à la série homologue $C^nH^{2n+2}O$. Il existe d'autres alcools monoatomiques qui appartiennent à des séries différentes, c'est-à-dire dans lesquels on constate des rapports différents entre le nombre des atomes de carbone et celui des atomes d'hydrogène. Parmi ces autres alcools, un des plus importants est l'alcool *allylique* ou *hydrate d'allyle*, ainsi nommé à cause des rapports qui existent entre ce corps et l'essence d'ail, qui est le sulfure d'allyle. Une autre essence naturelle, l'essence de moutarde, est le sulfocyanate d'allyle.

$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^3H^5\\C^3H^5\end{matrix}\right\}S$	C^3H^5CSAz
Hydrate d'allyle.	Sulfure d'allyle.	Sulfocyanate d'allyle.

On a préparé artificiellement l'hydrate d'allyle et un grand nombre de ses dérivés à l'aide de l'iodure d'allyle, C^3H^5I, qui prend naissance lorsqu'on décompose la glycérine par l'iodure de phosphore, Ph^2I^4. (Berthelot.) Cet iodure, qui est à l'alcool allylique ce que l'iodure d'éthyle est à l'alcool ordinaire, est un liquide incolore doué d'une légère odeur piquante et alliacée, bouillant à 101°.

Chauffé avec du mercure et de l'acide chlorhydrique concentré, il donne du gaz propylène pur. (Berthelot.)

$$\underset{\text{Iodure d'allyle.}}{2C^3H^5I} + 2HCl + 4Hg = \underset{\text{Propylène.}}{2C^3H^6} + Hg^2I^2 + Hg^2Cl^2$$

AMMONIAQUES COMPOSÉES

M. Wurtz a nommé ainsi des combinaisons basiques résultant de la substitution des radicaux des alcools, tels que le méthyle, l'éthyle, etc., à l'hydrogène de l'ammoniaque. Cette substitution

Digitized by Google

peut aller plus ou moins loin. 1, 2, 3 d'atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par autant de groupes alcooliques. De là diverses classes d'ammoniaques composées, qu'on a désignées sous le nom de primaires, de secondaires, de tertiaires.

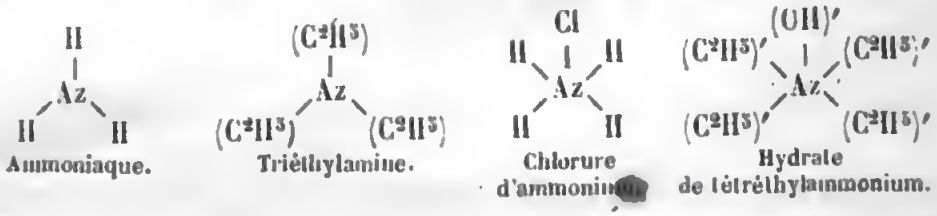
	AMMONIAQUES PRIMAIRES.	AMMONIAQUES SECONDAIRES.	AMMONIAQUES TERTIAIRES.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Az$
Ammoniaque.	Méthylamine.	Diméthylamine.	Triméthylamine.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az$
	Éthylamine.	Diéthylamine.	Triéthylamine.

Enfin on connaît des bases, et ce sont les plus énergiques de toutes, qui dérivent de l'hydrate d'oxyde d'ammonium par la substitution d'un radical alcoolique à 4 atomes d'hydrogène.

$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az.OH$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az.\overset{O}{H}$
Hydrate d'ammonium.	Hydrate de tétréthylammonium.

Ces dernières bases, qui sont les bases ammoniées, ainsi que les ammoniaques secondaires et tertiaires, ont été découvertes par M. Hofmann.

Dans les ammoniaques composées, l'azote joue le rôle d'élément triatomique. Mais on sait qu'il peut manifester deux autres atomicités. Dans le sel ammoniac, il est pentatomique. Il joue précisément le rôle d'un élément pentatomique dans les bases ammoniées.



Ammoniaque. Triéthylamine. Chlorure d'ammonium. Hydrate de tétréthylammonium.

On peut rattacher aux ammoniaques composés diverses combinaisons organiques qui offrent la même constitution, et dans

lesquelles l'azote est remplacé par un élément analogue, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, par exemple. On a découvert un grand nombre de corps qui se rattachent à ces combinaisons, dont voici les principales :

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Ph$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}As$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Sb$
Triéthylphosphine.	Triéthylarsine.	Triéthylstibine.

Parmi tous ces corps, nous ne pouvons décrire ici que la méthylamine et l'éthylamine.

MÉTHYLAMINE

$$CH^5Az = \left.\begin{matrix}CH^3\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$$

Pour préparer ce corps, on fait bouillir avec de la potasse le cyanate ou le cyanurate de méthyle, on condense dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique les vapeurs qui se dégagent; il se forme du chlorhydrate de méthylamine. La solution étant évaporée à siccité, on fond le résidu, on le laisse refroidir; puis on le mélange, avec le double de son poids de chaux caustique en poudre, et on chauffe doucement ce mélange. Il se dégage du gaz méthyliac qu'on recueille sur la cuve à mercure. (A. Wurtz.)

La méthylamine est un gaz incolore qui se condense à quelques degrés au-dessous de 0° en un liquide léger. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide. Son odeur est fortement ammoniacale et rappelle en même temps celle de la marée. C'est le plus soluble de tous les gaz. 1 volume d'eau en absorbe à 12°,5 1153,7 volumes.

La solution aqueuse de la méthylamine possède l'odeur du gaz, une saveur caustique et une forte réaction alcaline. Elle précipite les oxydes métalliques de leurs solutions, comme fait l'ammoniaque.

Expérience. Dans une solution de sulfate de cuivre, je verse une solution de méthylamine; je vois d'abord apparaître un pré-

Digitized by Google

cipité bleu clair, qui disparaît si je verse un excès de méthylamine. La liqueur est alors d'un beau bleu, comme l'eau céleste.

Chlorhydrate de méthylamine. — CH^5Az,HCl. Il se distingue du chlorhydrate d'ammoniaque par sa solubilité dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose en grandes lames incolores, déliquescentes. Il forme avec le chlorure de platine un précipité jaune soluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en paillettes d'un jaune d'or. C'est un *chloroplatinate* $2(CH^5Az,HCl)+PtCl^4$.

ÉTHYLAMINE

$$C^2H^7Az = \left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

On prépare l'éthylamine par un procédé tout à fait analogue à celui qui donne la méthylamine, savoir : en décomposant le cyanate ou le cyanurate d'éthyle par la potasse bouillante, et condensant les vapeurs d'éthylamine dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate d'éthylamine sec est décomposé par la chaux caustique. (A. Wurtz.)

Un autre procédé a été indiqué par M. Hofmann. Il consiste à faire réagir l'ammoniaque sur le bromure ou sur l'iodure d'éthyle.

$$\underbrace{\boxed{C^2H^5}Br}_{\text{Bromure d'éthyle.}} + \left.\begin{matrix} \boxed{H} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,HBr}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

L'éthylamine est un liquide incolore, mobile, léger. Elle bout à 18°,7. Son odeur est forte et tout à fait semblable à celle de l'ammoniaque.

L'éthylamine est inflammable. Elle se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Sa solution aqueuse est caustique. Elle précipite la plupart des sels métalliques comme la solution d'ammoniaque. Elle redissout l'hydrate cuivrique, comme celle-ci, en formant une sorte d'eau céleste.

Chlorhydrate d'éthylamine. — C^2H^7Az,HCl. Ce sel cristallise

en grandes lames déliquescentes, solubles dans l'alcool absolu. Sa solution aqueuse donne avec le bichlorure de platine un précipité formé par des paillettes jaunes, solubles dans l'eau bouillante et qui constituent le chloroplatinate $2(C^2H^7Az,HCl) + PtCl^4$.

En chauffant l'éthylamine avec du bromure d'éthyle, M. Hofmann a obtenu le bromhydrate de diéthylamine.

$$\underset{\text{Éthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Bromure d'éthyle.}}{C^2H^5Br} = \underset{\text{Bromhydrate de diéthylamine.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az,HBr}$$

Ce sel, décomposé par un alcali, donne la *diéthylamine*,

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}Az$$

qui est un liquide bouillant à 57°,5.

Par une réaction semblable, la diéthylamine réagissant à son tour sur le bromure d'éthyle, il se forme du bromhydrate de triéthylamine

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Az,HBr$$

dont les alcalis dégagent la *triéthylamine*, liquide incolore, bouillant à 91° doué d'une odeur ammoniacale et d'une réaction fortement alcaline.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie un mélange d'iodure d'éthyle et de triéthylamine, les deux corps se combinent et forment le corps que M. Hofmann a nommé *iodure de tétréthylammonium*.

$$\underset{\text{Iodure d'éthyle.}}{C^2H^5I} + \underset{\text{Triéthylamine.}}{(C^2H^5)^3Az} = \underset{\text{Iodure de tétréthylammonium.}}{(C^2H^5)^4Az.I}$$

Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, ce dernier corps donne de l'iodure d'argent et de l'hydrate de tétréthylammonium

$(C^2H^5)^4Az.OH$, base puissante, très-soluble dans l'eau, comparable dans son énergie à la potasse caustique.

ZINC-ÉTHYLE

$$Zn(C^2H^5)^2$$

Parmi les composés qui résultent de l'union des métaux avec les radicaux alcooliques, nous ne décrirons ici que le zinc-éthyle dont on doit la découverte à M. Frankland.

Pour préparer ce composé, on chauffe au bain-marie de l'iodure d'éthyle avec de la tournure de zinc à laquelle on ajoute une petite quantité d'un alliage de zinc et de sodium. Il se forme de l'iodure de zinc et du zinc-éthyle. La réaction terminée, on distille et on recueille à part ce qui passe au-dessus de 115°.

Le zinc-éthyle est un liquide incolore, mobile, fortement réfringent. Il est doué d'une odeur particulière, pénétrante, fort désagréable. Il bout à 118°. Au contact de l'air, il s'enflamme immédiatement et brûle avec une flamme verte en répandant des fumées blanches d'oxyde de zinc.

Expérience. Dans un tube renfermant une petite quantité de zinc-éthyle, je fais arriver de l'eau. Il se manifeste à l'instant un vif dégagement de gaz, et il se forme un dépôt blanc. Le gaz est de l'hydrure d'éthyle, le dépôt de l'hydrate de zinc.

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{Zn(C^2H^5)^2} + 2H^2O = \underset{\text{Hydrate de zinc.}}{ZnH^2O^2} + \underset{\text{Hydrure d'éthyle.}}{2C^2H^6}$$

ACIDES GRAS VOLATILS DÉRIVÉS DES ALCOOLS

Modes de formation et constitution. — Ces acides résultent de l'oxydation des alcools dont nous venons de décrire les principaux composés. Ils prennent encore naissance dans une foule d'autres réactions, et un grand nombre d'entre eux existent tout formés dans la nature, soit à l'état de liberté, soit à l'état

de combinaison dans les corps gras neutres, qui sont les huiles et les graisses.

Leur composition est exprimée par la formule générale $C^nH^{2n}O^2$. Ils renferment tous 1 atome d'oxygène de plus, 2 atomes d'hydrogène de moins que les alcools auxquels ils se rattachent.

Leurs principaux modes de formation sont les suivants :

1° Oxydation d'un alcool :

$$\underset{\text{Alcool méthylique.}}{CH^4O} + O^2 = \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2} + H^2O$$

2° Oxydation d'une aldéhyde :

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + O = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2}$$

3° Décomposition d'un cyanure organique par la potasse bouillante.

$$\underset{\text{Cyanure de méthyle.}}{C^2H^3\text{-}CAz} + KHO + H^2O = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{CH^3\text{-}CO.OK} + AzH^3$$

L'acide acétique prend naissance dans cette réaction, par suite de l'union du carbone du cyanogène avec l'oxygène de la potasse et de l'eau, l'hydrogène de ces deux corps se combinant avec l'azote du cyanogène pour former de l'ammoniaque. On peut donc admettre dans l'acide acétique un radical carbonyle CO uni d'un côté à un groupe méthylique (celui du cyanure de méthyle), et de l'autre à un groupe oxhydryle OH.

Les autres acides de la série possèdent une constitution semblable.

$CH^3\text{-}\overset{\prime\prime}{C}O\text{-}OH$	acide acétique.
$C^2H^5\text{-}CO\text{-}OH$	acide propionique.
$C^3H^7\text{-}CO\text{-}OH$	acide butyrique.
$C^4H^9\text{-}CO\text{-}OH$	acide valérique, etc.

4° Une expérience de M. Wanklyn fournit un appui direct à cette hypothèse sur la constitution des acides gras. Ce chimiste a réalisé la synthèse des acides acétique et propionique en dirigeant un courant de gaz carbonique sur du sodium-méthyle ou

du sodium-éthyle, composés organo-métalliques qui résultent de l'action du sodium sur le zinc-méthyle ou sur le zinc-éthyle.

$$\underset{\text{Sodium-méthyle.}}{CH^3Na} + \underset{\text{Gaz carbonique.}}{CO.O} = \underset{\text{Acétate de sodium.}}{CH^3\text{-}CO\text{-}ONa}$$

$$\underset{\text{Sodium-éthyle.}}{C^2H^5Na} + CO.O = \underset{\text{Propionate de sodium.}}{C^2H^5\text{-}CO\text{-}ONa}$$

Propriétés générales. — 1° Les acides gras volatils de la série $C^nH^{2n}O^2$ sont monobasiques : ils renferment 1 atome d'hydrogène capable d'être remplacé par une quantité équivalente de métal.

2° Soumis à la distillation sèche, un grand nombre de leurs sels donnent des acétones et un carbonate.

$$\left.\begin{matrix}(CH^3\text{-}CO)^2\\ Ca\end{matrix}\right\}O^2 = \underset{\text{Acétone.}}{(CH^3)^2{=}CO} + \underset{\text{Carbonate calcique.}}{CaCO^3}$$

3° Dans la même réaction il peut se former une aldéhyde et un carbure d'hydrogène C^nH^{2n}. (Chancel.)

$$\underset{\text{Butyrate de calcium.}}{\left.\begin{matrix}(C^3H^7\text{-}CO)^2\\ Ca\end{matrix}\right\}O^2} = \underset{\text{Butyral (aldéhyde butyrique).}}{\left.\begin{matrix}C^3H^7\\ H\end{matrix}\right\}CO} + \underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + \underset{\text{Carbonate calcique.}}{CaCO^3}$$

4° Lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'un sel d'un acide gras avec un formiate, le produit principal de la réaction est une aldéhyde. (Piria.)

$$\underset{\text{Acétate potassique.}}{\left.\begin{matrix}(CH^3\text{-}CO)\\ K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Formiate potassique.}}{\left.\begin{matrix}HCO\\ K\end{matrix}\right\}O} = \underset{\text{Aldéhyde.}}{\left.\begin{matrix}CH^3\\ H\end{matrix}\right\}CO} + \underset{\text{Carbonate potassique.}}{K^2CO^3}$$

5° Soumis à l'action du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore, les acides gras se convertissent en chlorures. (Gerhardt.)

$$\underset{\text{Acétate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ K\end{matrix}\right\}O} + PhCl^5 = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\ Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3} + KCl$$

6° En réagissant sur les sels des acides gras, ces chlorures donnent lieu à la formation d'acides anhydres. (Gerhardt.)

$$\underset{\text{Acétate de potassium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\K\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}} = KCl + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

7° Soumis à l'action de l'acide phosphorique anhydre, les sels ammoniacaux des acides gras perdent H^2O et se convertissent en nitriles ou éthers cyanhydriques.

$$\underset{\text{Acétate d'ammonium.}}{\left.\begin{matrix}CH^3CO\\AzH^4\end{matrix}\right\}O} = 2H^2O + \underset{\text{Acétonitrile (cyanure de méthyle).}}{CH^3CAz}$$

ACIDE FORMIQUE

CH^2O^2

Cet acide, découvert en 1760 par S. Fischer dans les fourmis rouges, prend naissance dans un très-grand nombre de réactions, notamment par l'oxydation de l'esprit-de-bois, par la décomposition de l'acide cyanhydrique sous l'influence des alcalis, par la distillation de l'acide oxalique, par l'oxydation d'une foule de matières organiques, telles que l'amidon, le sucre, etc. M. Berthelot l'a formé artificiellement en chauffant pendant longtemps à 100°, dans des ballons scellés à la lampe, de l'oxyde de carbone avec une solution concentrée de potasse.

$$CO + KHO = \underset{\text{Formiate de potassium.}}{HCO.OK}$$

Pour le préparer, on fait bouillir, dans une cornue spacieuse, de l'amidon avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu. On sature par du carbonate de plomb le liquide acide qui s'est rassemblé dans le récipient. On obtient ainsi du formiate de plomb qu'on fait cristalliser. Pour en retirer l'acide formique, on le décompose à chaud par un courant de gaz sulfhydrique. L'acide formique distille.

Digitized by Google

Un autre procédé consiste à chauffer, à 100°, parties égales d'acide oxalique et de glycérine. L'acide oxalique se dédouble, dans ces conditions, en gaz carbonique et en acide formique qui distille. (Berthelot.)

Propriétés. — L'acide formique est un liquide incolore doué d'une odeur piquante et d'une saveur très-acide. Il bout à 99° et se prend en une masse cristalline à + 1°. Il se mêle à l'eau en toutes proportions.

Expériences. 1° Je verse dans un tube bouché une petite quantité d'acide formique, j'ajoute un excès d'acide sulfurique et je chauffe doucement. Il se manifeste un dégagement régulier d'un gaz que je puis allumer à la bouche du tube et qui brûle avec une flamme bleue.

C'est de l'oxyde de carbone. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$CH^2O^2 = CO + H^2O$$

2° A une solution d'azotate d'argent j'ajoute de l'acide formique et je chauffe. Au bout de quelques instants, la liqueur se trouble, de l'argent se précipite sous forme d'une poudre grise, et il se dégage du gaz carbonique.

L'acide formique est donc oxydé en réduisant le nitrate d'argent.

$$CH^2O^2 + O = CO^2 + H^2O$$

Le chlore détermine une réaction analogue.

$$CH^2O^2 + Cl^2 = 2HCl + CO^2$$

COMBINAISONS ACÉTIQUES

On admet dans ces composés l'existence d'un radical monoatomique acétyle $(C^2H^3O)' = (CO\text{-}CH^3)$. C'est de l'éthyle oxydé.

$(C^2H^5)'$	$(C^2H^3O)'$
Éthyle.	Acétyle.

L'aldéhyde est l'hydrure de ce radical. L'acide acétique en est l'hydrate. L'acétone en est le méthylure. On connaît en outre un oxyde d'acétyle, un chlorure d'acétyle, une ammoniaque acétylique, qui est l'acétamide.

Les formules suivantes font ressortir les rapports de composition qui existent entre tous ces corps.

$C^2H^3O.H$ Hydrure d'acétyle (aldéhyde).	$C^2H^3O.OH$ Acide acétique.
$C^2H^3O.Cl$ Chlorure d'acétyle.	$(C^2H^3O)^2O$ Oxyde d'acétyle (acide acétique anhydre).
$C^2H^3O.CH^3$ Méthylure d'acétyle (acétone).	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$ Acétamide.

ACIDE ACÉTIQUE

$C^2H^4O^2$

L'acide acétique est l'acide du vinaigre. C'est le produit de l'oxydation de l'alcool. Il se forme dans une foule d'autres réactions, parmi lesquelles nous citerons l'oxydation de l'aldéhyde (page 467), la décomposition du cyanure de méthyle par la potasse (page 434), l'action du gaz carbonique sur le sodium-méthyle (page 455), la distillation sèche d'un très-grand nombre de substances organiques, telles que le bois, l'amidon, la gomme, le sucre, etc.

Préparation. — C'est la distillation du bois qui fournit les quantités considérables d'acide acétique que l'industrie emploie. L'opération s'effectue dans de grands cylindres en tôle, qui sont chauffés sur un foyer. Les produits de la distillation consistent en un liquide que l'on condense et en gaz combustibles qui sont ramenés dans le foyer. Le liquide est formé par une partie aqueuse et par du goudron. On le soumet à une nouvelle distillation pour séparer la plus grande partie de ce dernier. Les premières portions qui passent renferment de l'esprit-de-bois (page 431); ce qui distille ensuite renferme de l'acide acétique.

Digitized by Google

On neutralise le liquide acide par la chaux ; on convertit l'acétate de calcium en acétate de sodium en y ajoutant une solution de sulfate de sodium. La liqueur, séparée par filtration du sulfate calcique, donne, par l'évaporation, de l'acétate de sodium encore coloré en brun par des matières goudronneuses. On détruit celles-ci en *frittant* le sel, c'est-à-dire en le chauffant pendant quelque temps à 250°, température qui charbonne les matières goudronneuses et respecte l'acétate de sodium. On reprend par l'eau, on filtre, on concentre et on fait cristalliser. On obtient ainsi des cristaux d'acétate de sodium pur, qu'on nommait autrefois *pyrolignite de soude*. Pour en retirer l'acide acétique, on dessèche ce sel et on le distille avec les 3/5 de son poids d'acide sulfurique concentré.

On peut se contenter de décomposer le sel sec par une quantité exacte d'acide sulfurique. L'acide acétique se sépare du sulfate de sodium ; on le décante et on le soumet à la congélation. Les parties demeurées liquides sont séparées. La masse solide constitue l'acide acétique pur.

Vinaigre. — Le vinaigre est le produit de la fermentation du vin ou d'autres liquides spiritueux. Il doit son acidité à l'acide acétique. Pour transformer le vin en vinaigre, on introduit dans des tonneaux, qui ont déjà servi à cette opération, d'abord une petite quantité de vinaigre chaud et puis du vin, par portions, et l'on expose les tonneaux à une température de 24° à 27°. Dans ces circonstances l'alcool du vin se convertit en acide acétique sous l'influence d'un ferment particulier, qu'on désigne sous le nom de *mère du vinaigre*. C'est une production végétale, un mycoderme (*Mycoderma aceti*) qui apparaît à la surface du liquide et qui attire l'oxygène de l'air pour le céder ensuite à l'alcool. (Pasteur.) Son action peut être comparée à celle du noir de platine (page 438).

Un autre procédé consiste à faire couler sur des copeaux de hêtre un mélange d'eau-de-vie, d'eau, et d'une matière albuminoïde (suc exprimé de pommes de terre, de betteraves, de topinambours, etc.), renfermant les éléments nécessaires à la production du ferment. Dans ces conditions, le liquide qui se répand

sur les copeaux et qui présente à l'air une large surface, s'oxyde avec une telle énergie que la température s'élève à $+30^{\circ}$ et qu'il suffit, pour terminer l'acétification, de faire arriver une seconde fois le liquide sur les copeaux.

Propriétés de l'acide acétique. — L'acide acétique est solide au-dessous de $+17^{\circ}$ et cristallise en grandes lames. Il bout à 120°. Sa densité à 0° est égale à 1,0801. Son odeur est piquante et acide. Il est corrosif. Il se mêle à l'eau et à l'alcool en toutes proportions. Lorsqu'on y ajoute de l'eau, il se produit une contraction. Le maximum de contraction, et par conséquent de densité, correspond à un mélange représentant $C^2H^4O^2+H^2O$.

Dirigées à travers un tube de porcelaine incandescent, les vapeurs d'acide acétique donnent des gaz et du charbon, et, en petite quantité, de l'acétone, de la benzine, de l'hydrate de phényle, de la naphtaline. (Berthelot.)

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide acétique en chlorure d'acétyle avec formation d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure de phosphore.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + PhCl^5 = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + HCl + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3}$$

Expérience. Je chauffe, dans un tube bouché, un mélange d'acétate de potassium et d'acide arsénieux : il se dégage des vapeurs blanches épaisses douées d'une odeur d'ail très-intense et très-désagréable.

Cette expérience permet de découvrir et de caractériser les plus petites traces d'acide acétique. S'il existe à l'état de liberté dans une liqueur, on commence par le combiner avec la potasse.

Les vapeurs blanches qui se dégagent sont dues à un corps qu'on désignait autrefois sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*, et qui, d'après les recherches de M. Bunsen, est un mélange de cacodyle et d'oxyde de cacodyle. M. Bunsen a nommé cacodyle une combinaison d'arsenic et de méthyle qui a pour formule $As^2(CH^3)^4$.

Digitized by Google

ACÉTATES

Les acétates neutres les plus importants ont pour formule $C^2H^3O^2.R'$ ou $(C^2H^3O^2)^2R''$ suivant que le métal qui remplace l'hydrogène basique de l'acide acétique est monoatomique ou diatomique. Il existe un grand nombre d'acétates basiques.

Acétate de potassium. — $C^2H^3O^2.K$. On le prépare en saturant l'acide acétique par le carbonate de potassium, et en évaporant à siccité. On l'obtient ainsi sous forme de lamelles cristallines très-déliquescentes, qu'on nommait autrefois *terre foliée du tartre*. Ce sel fond à 292°. Il est extrêmement soluble dans l'eau.

Acétate de sodium. — $C^2H^3O^2.Na + 3H^2O$. On le prépare sur une grande échelle dans les arts (page 460). On le désignait autrefois sous le nom de *pyrolignite de soude*.

Il cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques, très-solubles dans l'eau, et qui s'effleurissent dans un air sec.

Acétates de plomb. — L'acétate neutre de plomb $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$, autrefois désigné sous le nom de *sel de Saturne*, se prépare en neutralisant l'acide acétique par la litharge. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, efflorescents, doués d'une saveur à la fois sucrée et astringente. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau froide et dans 8 parties d'alcool. Il fond à 75°,5.

La solution d'acétate de plomb neutre dissout l'oxyde de plomb. Il se forme ainsi, suivant les proportions de l'oxyde entré en dissolution, divers sels basiques dont les plus importants sont : un *acétate bibasique* $(C^2H^3O^2)Pb + PbO + 2H^2O$ et un *acétate de plomb tribasique* $(C^2H^3O^2)Pb + 2PbO + nH^2O$. Ces deux sels se forment généralement l'un et l'autre lorsqu'on fait bouillir une solution d'acétate de plomb avec de la litharge. La solution ainsi obtenue est employée en médecine et désignée sous le nom d'*extrait de Saturne*.

Expériences. 1° Je verse quelques gouttes d'extrait de Saturne dans de l'eau de puits : la liqueur se trouble par suite d'un précipité de sulfate et de carbonate de plomb.

Cette liqueur est employée en médecine sous le nom d'*eau blanche* ou d'*eau de Goulard.*

2° Dans une solution de sous-acétate de plomb, je dirige un courant de gaz carbonique. La liqueur se trouble par suite d'un dépôt de carbonate de plomb.

Dans cette réaction, qui sert de base à la préparation de la céruse dite de Clichy, l'acétate de plomb basique abandonne au gaz carbonique l'excès d'oxyde de plomb et se convertit de nouveau en acétate neutre qui demeure en solution.

Acétates de cuivre. — On prépare l'*acétate de cuivre neutre* $(C^2H^3O^2)\ddot{C}u + H^2O$ ou *verdet* par double décomposition en mêlant des solutions chaudes d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre. L'acétate cuivrique se dépose par le refroidissement. Il cristallise en beaux prismes rhomboïdaux obliques, d'un vert bleuâtre foncé, qu'on désignait autrefois sous le nom de *cristaux de Vénus.* Il se dissout dans 5 fois son poids d'eau bouillante. La solution aqueuse étendue se décompose par l'ébullition en laissant déposer un acétate tribasique et en dégageant de l'acide acétique.

Chauffé, l'acétate cuivrique perd d'abord son eau de cristallisation et se décompose lorsque la température a atteint 240° ou 250°, en laissant dégager de l'acide acétique, de l'acétone, de l'acide carbonique. Le produit de la distillation est un liquide bleu. Rectifié, ce liquide donne de l'acide acétique mêlé d'une petite quantité d'acétone : on le désignait autrefois sous le nom de *vinaigre radical.*

On connaît, sous le nom de *vert-de-gris*, un acétate de cuivre basique qui est formé, en grande partie, d'acétate bibasique $(C^2H^3O^2)^2\ddot{C}u + CuO + 6H^2O$. On prépare le vert-de-gris dans le département de l'Hérault en abandonnant à l'air des lames de cuivre empilées avec du marc de raisin. Au bout de quelques semaines, le métal se recouvre de croûtes bleuâtres de vert-de-gris, qu'on détache et qu'on livre au commerce sous forme de boules bleuâtres. Voici la théorie de cette opération. L'alcool, qui imprègne le marc de raisin s'oxyde à l'air et passe à l'état

d'acide acétique; sous l'influence de ce dernier, le cuivre lui-même attire l'oxygène : il se forme de l'eau et de l'acétate basique.

Acétate d'argent. $C^2H^3O^2.Ag$. — Ce sel, qui est peu soluble dans l'eau, se précipite lorsqu'on mêle des solutions concentrées d'acétate de sodium et de nitrate d'argent. Il se dépose du sein de l'eau bouillante en lames brillantes, nacrées, flexibles, qui noircissent à la lumière.

ACÉTATE D'ÉTHYLE

$C^2H^3O^2.C^2H^5$

Pour préparer cet acétate, qu'on désigne ordinairement sous le nom d'éther acétique, on distille un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et d'acétate de potassium ou de sodium. L'acétate d'éthyle passe à la distillation avec une certaine quantité d'alcool qui échappe à la réaction. Pour le purifier, on agite le liquide distillé avec une solution de chlorure de calcium, on décante l'éther qui surnage, on le déshydrate sur du chlorure de calcium et on le rectifie au bain-marie.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée très-agréable. Il bout à 74°. Sa densité à 0° est égale à 0,9105.

Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Comme tous les éthers composés, il est facilement dédoublé par la potasse caustique en alcool et en acétate.

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^3O^2.C^2H^5} + KHO = \underset{\text{Acétate de potassium.}}{C^2H^3O^2.K} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH}$$

L'ammoniaque le convertit en acétamide et en alcool.

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{C^2H^3O\text{-}OC^2H^5} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5.OH} + \underset{\text{Acétamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

PRODUITS DE SUBSTITUTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE

On connaît trois acides chlorés qui dérivent par substitution de l'acide acétique ; ce sont :

L'acide monochloracétique	$C^2H^3ClO^2$
L'acide dichloracétique. .	$C^2H^2Cl^2O^2$
L'acide trichloracétique. .	$C^2HCl^3O^2$

L'acide *monochloracétique* se forme lorsqu'on dirige un courant de chlore dans de l'acide acétique chauffé à 100°, sous l'influence de l'insolation directe. Dès que le chlore commence à se dégager à l'extrémité de l'appareil, on interrompt l'opération et on distille. On recueille ce qui passe entre 185° et 187°.

L'acide monochloracétique est solide; il cristallise en tables rhomboïdales ou en prismes. Ces cristaux sont déliquescents. Il bout entre 185° et 187°,8. Il est très-corrosif. Chauffé avec un excès de potasse, il se convertit en acide glycolique.

$$\underset{\text{Monochloracétate de potassium.}}{C^2H^2ClO^2.K} + KHO = \underset{\text{Glycolate de potassium.}}{C^2H^2(HO)O^2.K}$$

L'acide *trichloracétique* $C^2HCl^3O^2$, composé fort important dans l'histoire de la science, a été découvert en 1840 par M. Dumas. Il a offert un des exemples les plus remarquables d'un corps formé par substitution, et la comparaison de ses propriétés avec celles de l'acide acétique a conduit M. Dumas à énoncer le premier l'idée des types chimiques.

On l'obtient en soumettant l'acide acétique à l'action d'un grand excès de chlore au soleil.

L'acide trichloracétique est solide. Il cristallise en octaèdres transparents, fusibles à 46°. Il bout de 195° à 200°.

Sa solution aqueuse régénère de l'acide acétique au contact de l'amalgame de sodium, réaction intéressante et qui a fourni un des premiers exemples de *substitution inverse*. On nomme ainsi le remplacement du chlore par de l'hydrogène. On voit que l'amalgame de sodium et l'eau constituent une source lente d'hydrogène.

Digitized by Google

Soumis à l'ébullition avec de la potasse, l'acide trichloracétique donne de l'acide carbonique et du chloroforme.

$$\underset{\text{Acide trichloracétique.}}{C^2HCl^3O^2} = \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + CO^2$$

ANHYDRIDE ACÉTIQUE OU ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE

$(C^2H^3O)^2O$

Pour préparer ce corps important, découvert par Gerhardt en 1852, on fait réagir 1 partie d'oxychlorure de phosphore sur 3 parties d'acétate de sodium sec. Dans cette opération, il se forme d'abord du chlorure d'acétyle (p. 456), qui réagissant sur un excès d'acétate de sodium donne du chlorure de sodium et de l'acétate d'acétyle ou anhydride acétique.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + \underset{\text{Acétate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O} = NaCl + \underset{\text{Anhydride acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O}$$

L'anhydride acétique est un liquide incolore, mobile, doué d'une forte odeur d'acide acétique. Il bout à 138°. Mis en contact avec de l'eau, il tombe d'abord au fond et en absorbe ensuite 1 molécule pour se convertir en acide acétique qui se dissout.

ALDÉHYDE OU HYDRURE D'ACÉTYLE

C^2H^4O

Ce corps a été découvert par Dœbereiner en 1821. On doit à M. Liebig la connaissance de sa composition et de ses principales propriétés.

Préparation. — Pour préparer l'aldéhyde, on oxyde l'alcool en le faisant chauffer avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, ou mieux avec une solution de bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. On recueille les vapeurs qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. On rec-

tifie le liquide distillé sur du chlorure de calcium en ayant soin de recueillir seulement les portions les plus volatiles.

Ces portions sont mélangées avec deux fois leur volume d'éther, et le liquide éthéré est saturé par du gaz ammoniac. Il se dépose des cristaux qui sont une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque. Pour en retirer l'aldéhyde, on les décompose par l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de recevoir les vapeurs d'aldéhyde dans un récipient bien refroidi.

Propriétés. — L'aldéhyde est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur pénétrante et un peu suffocante. Elle bout à 21°. Elle se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Elle se combine avec l'ammoniaque pour former l'aldéhyde-ammoniaque ou acétylure d'ammonium.

$$C^2H^4O,AzH^3 = C^2H^3O.AzH^4$$

Elle peut s'unir aux bisulfites alcalins pour former des combinaisons cristallisables.

Elle possède une grande tendance à s'oxyder pour passer à l'état d'acide acétique.

$$C^2H^4O + O = C^2H^4O^2$$

Sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, l'aldéhyde est capable de fixer 2 atomes d'hydrogène pour se convertir en alcool.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^2H^4O} + H^2 = \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O}$$

Expérience. A une solution d'azotate d'argent, j'ajoute de l'aldéhyde et quelques gouttes d'ammoniaque, puis je chauffe doucement. Bientôt la liqueur se trouble et les parois du tube se recouvrent d'un dépôt miroitant d'argent métallique.

CHLORURE D'ACÉTYLE

$C^2H^3O.Cl$

Gerhardt a obtenu ce corps en 1852, en traitant l'acétate de

sodium par le perchlorure ou par l'oxychlorure de phosphore.

$$\underset{\text{Acétate de sodium.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Perchlorure de phosphore.}}{PhCl^5} = \underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + NaCl + \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3}$$

Le chlorure d'acétyle prend aussi naissance par l'action du chlore sur l'aldéhyde.

C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur piquante. Il bout à + 55°.

Expérience. Que l'on verse du chlorure d'acétyle dans de l'eau, il va tomber au fond, mais se décomposera ensuite rapidement en acide chlorhydrique et en acide acétique.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = ClH + \underset{\text{Acide acétique.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Le chlorure d'acétyle décompose de même l'alcool en formant de l'acétate d'éthyle et de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + \underset{\text{Alcool.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O} = ClH + \underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O}$$

Avec l'ammoniaque il forme de l'acétamide et du chlorure d'ammonium.

$$\underset{\text{Chlorure d'acétyle.}}{C^2H^3O.Cl} + 2\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = H^4AzCl + \underset{\text{Acétamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az}$$

En réagissant sur les acétates, il forme l'acide acétique anhydre (page 457).

CHLORAL OU HYDRURE DE TRICHLORACÉTYLE

$$C^2HCl^3O = C^2Cl^3O.H$$

Ce corps se forme par l'action prolongée du chlore sur l'alcool.

C'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur pénétrante particulière. Il bout à 94°,4 (Dumas), à 99°. (H. Kopp.)

On peut l'envisager comme de l'aldéhyde, dont 3 atomes d'hydrogène seraient remplacés, dans le radical, par 3 atomes de chlore.

$C^2H^3O.H$	$C^2Cl^3O.H$
Aldéhyde (hydrure d'acétyle).	Chloral (hydrure de trichloracétyle).

Il possède, en effet, quelques réactions qui rappellent celles de l'aldéhyde. Il forme avec les bisulfates des combinaisons cristallisables. Sa dissolution ammoniacale réduit l'azotate d'argent.

Les hydrates alcalins le dédoublent en formiate et en chloroforme. (Dumas.)

$$\underset{\text{Chloral.}}{C^2HCl^3O} + KHO = \underset{\text{Formiate de potassium.}}{C^2HO^2K} + \underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3}$$

Le chloral forme avec l'eau une combinaison cristallisable $C^2HCl^3O + H^2O$ (chloral hydraté). Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, il se convertit rapidement en une substance solide, blanche, insoluble dans l'eau, qui présente la même composition que le chloral et qu'on nomme *chloral insoluble*.

ACÉTONE

C^3H^6O

L'acétone est le méthylure d'acétyle, $C^2H^3O.CH^3$, et comme l'acétyle lui-même est du méthylure d'oxyde de carbone $(CH^3.CO)'$, il en résulte que l'acétone elle-même peut être envisagée comme du diméthylure de carbonyle $CH^3 - CO - CH^3$.

$\overset{\prime\prime}{C}O\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ chlorure de carbonyle.

$\overset{\prime\prime}{C}O\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$ diméthylure de carbonyle (acétone).

On a réussi, en effet, à faire la synthèse de l'acétone, soit en traitant le chlorure d'acétyle par le zinc-méthyle (Pebal et Freund) :

$$\underset{\text{Zinc-éthyle.}}{(CH^3)^2Zn} + 2(C^2H^3O.Cl) = \underset{\text{Acétone.}}{2(C^2H^3O.CH^3)} + ZnCl^2;$$

soit en traitant le sodium-méthyle par le gaz chloroxycarbonique (chlorure de carbonyle).

$$\underset{\text{Sodium-méthyle.}}{2(CH^3Na)} + \underset{\text{Chlorure de carbonyle.}}{CO\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.} = 2NaCl + \underset{\text{Acétone.}}{CO\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.}$$

Préparation. — On prépare l'acétone en distillant, dans une cornue de grès, de l'acétate de calcium sec. On condense les vapeurs qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. Le liquide condensé est distillé au bain-marie sur un excès de chlorure de calcium.

$$\underset{\text{Acétate de calcium.}}{(C^2H^3O^2)^2\overset{\prime\prime}{C}a} = \underset{\text{Acétone.}}{C^3H^6O} + \underset{\text{Carbonate de calcium.}}{CaCO^3}$$

Propriétés. — L'acétone est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée un peu empyreumatique. Elle bout à 56°. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit-de-bois.

Comme l'aldéhyde, l'acétone peut former des combinaisons cristallisables avec les bisulfites alcalins.

Soumise à l'action de l'hydrogène naissant, en présence de l'amalgame de sodium et de l'eau, elle fixe H^2 et se convertit en un isomère de l'alcool propylique (page 447) qui a reçu le nom d'alcool isopropylique. (Friedel.)

$$\underset{\text{Acétone.}}{CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3} + H^2 = \underset{\text{Alcool isopropylique.}}{CH^3\text{-}\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}\text{-}CH^3}$$

Lorsqu'on ajoute de l'acétone, par petites portions, à du perchlorure de phosphore, il s'accomplit une réaction très-énergique qui donne naissance à deux chlorures. L'un d'eux, $C^3H^6Cl^2$, bout à 70°. L'autre C^3H^5Cl (propylène chloré) bout à 30°. (Friedel.)

$$C^3H^6O + PhCl^5 = C^3H^6Cl^2 + PhOCl^3$$

L'acide sulfurique concentré et chaud enlève à l'acétone les éléments de l'eau et la convertit en un carbure d'hydrogène qui a reçu le nom de mésitylène. (Kane.)

$$\underset{\text{Acétone.}}{3C^3H^6O} - 3H^2O = \underset{\text{Mésitylène.}}{C^9H^{12}}$$

ACÉTAMIDE

$C^2H^3O.AzH^2$

On obtient cette amide en chauffant l'acétate d'éthyle à 100°, dans des tubes scellés, avec une solution aqueuse d'ammoniaque. Il se forme de l'alcool et de l'acétamide selon l'équation :

$$\underset{\text{Acétate d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O.\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O} + AzH^3 = \underset{\text{Acétamide.}}{\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}Az} + \underset{\text{Alcool.}}{C^2H^5OH}$$

Par l'évaporation de la liqueur dans le vide, l'acétamide reste. On l'obtient pure en la distillant et en recueillant ce qui passe au-dessus de 200°.

L'acétamide se forme aussi par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure d'acétyle (page 468).

L'acétamide est solide et cristallisable. Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions. La potasse bouillante la dédouble en acétate et en ammoniaque. L'acide phosphorique anhydre en sépare les éléments de l'eau et la convertit en acétonitrile ou cyanure de méthyle (page 434).

$$\underset{\text{Acétamide.}}{C^2H^3O.AzH^2} = \underset{\text{Acétonitrile.}}{C^2H^3Az} + H^2O$$

ACIDES DE LA SÉRIE $C^nH^{2n}O^2$

Les acides formique et acétique dont nous venons de décrire les principaux composés, sont les premiers termes d'une série homologue très-riche. C'est la série des acides gras volatils. On

les nomme ainsi parce qu'elle comprend un grand nombre de composés qu'on a d'abord retirés des corps gras naturels et qui sont les acides gras proprement dits. Parmi les congénères de l'acide acétique, les moins compliqués sont liquides à la température ordinaire, les autres sont solides. Le tableau suivant donne la nomenclature, la composition et les principales propriétés de ces acides.

NOMS DES ACIDES.	FORMULES BRUTES.	FORMULES RATIONNELLES.		POINTS DE FUSION.	POINTS D'ÉBULLITION.
Acide formique.	CH^2O^2	H-CO.OH	+	1°	99°
Acide acétique.	$C^2H^4O^2$	CH^3-CO.OH	+	17°	117°
Acide propionique. . .	$C^3H^6O^2$	C^2H^5-CO.OH		»	142°
Acide butyrique. . . .	$C^4H^8O^2$	C^3H^7-CO.OH	—	20°	156°
Acide valérique.	$C^5H^{10}O^2$	C^4H^9-CO.OH		»	175°
Acide caproïque.. . . .	$C^6H^{12}O^2$	C^5H^{11}-CO.OH	+	5°	198°
Acide œnanthylique. . .	$C^7H^{14}O^2$	C^6H^{13}-CO OH		»	212°
Acide caprylique. . . .	$C^8H^{16}O^2$	C^7H^{15}-CO.OH	+	14°	236°
Acide pélargonique. . .	$C^9H^{18}O^2$	C^8H^{17}-CO.OH	+	18° (?)	2[illegible]6°
Acide caprique.	$C^{10}H^{20}O^2$	C^9H^{19}-CO.OH	+	27°,2	»
Acide laurique.	$C^{12}H^{24}O^2$	$C^{10}H^{21}$-CO OH	+	43°,6	»
Acide myristique. . . .	$C^{14}H^{28}O^2$	$C^{13}H^{27}$-CO.OH	+	53°,8	»
Acide palmitique. . . .	$C^{16}H^{32}O^2$	$C^{15}H^{31}$-CO.OH	+	62°	»
Acide margarique . . .	$C^{17}H^{34}O^2$	$C^{16}H^{33}$-CO.OH	+	60°	»
Acide stéarique.. . . .	$C^{18}H^{36}O^2$	$C^{17}H^{35}$-CO.OH	+	90°,2	»
Acide arachique. . . .	$C^{20}H^{40}O^2$	$C^{19}H^{39}$-CO.OH	+	75°	»
Acide bénique	$C^{22}H^{44}O^2$	$C^{21}H^{43}$-CO.OH	+	96°	»
Acide cérotique.. . . .	$C^{27}H^{54}O^2$	$C^{26}H^{53}$-CO.OH	+	78°	»
Acide mélissique. . . .	$C^{30}H^{60}O^2$	$C^{29}H^{59}$-CO.OH	+	88°	»

L'*acide propionique*, $C^3H^6O^2$, prend naissance par l'action de la potasse sur le cyanure d'éthyle (page 444). C'est aussi un produit de fermentation. Ainsi, on l'a obtenu en abandonnant pendant un an à la fermentation une solution de sucre mélangée avec de la craie et du fromage.

M. Wanklyn en a fait la synthèse en faisant passer un courant de gaz carbonique sur du sodium-éthyle.

$$CO.O + C^2H^5Na = \underset{\text{Propionate de sodium.}}{C^2H^5\text{-}CO.ONa}$$

L'*acide butyrique*, $C^4H^8O^2$, a été découvert par M. Chevreul,

dans le beurre où il existe en combinaison avec la glycérine à l'état de butyrine. MM. Pelouze et Gélis ont montré qu'il se forme en abondance lorsqu'on abandonne pendant quelques semaines à la chaleur de l'été une solution de sucre, ou de glucose, ou même de l'empois d'amidon, après y avoir ajouté de la craie délayée dans l'eau et du vieux fromage. Au bout de dix jours, le tout se prend en un magma de lactate de calcium. Ce sel disparaît à son tour, en même temps qu'il se dégage des gaz, et la masse étant redevenue fluide, la liqueur renferme en solution du butyrate de calcium. On convertit ce sel en butyrate de sodium, qu'on décompose par l'acide sulfurique. L'acide butyrique est un liquide incolore doué d'une odeur piquante qui rappelle celle du beurre rance. Il est peu soluble dans l'eau.

L'*acide valérique*, $C^5H^{10}O^2$, que M. Chevreul a retiré d'abord de l'huile de dauphin (acide phocénique), peut s'obtenir par distillation de la racine de valériane avec l'eau; de là son nom. Il se forme aussi lorsqu'on oxyde l'alcool amylique par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique.

$$\underset{\text{Alcool amylique.}}{C^5H^{12}O} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide valérique.}}{C^5H^{10}O^2}$$

Les acides *caproïque* et *caprique* ont été retirés du beurre par M. Chevreul, dans le cours de ses mémorables recherches sur les corps gras

L'*acide palmitique*, $C^{16}H^{32}O^2$, existe dans l'huile de palme à l'état de combinaison avec la glycérine. On le prépare, sur une grande échelle, en Angleterre, en distillant l'huile de palme avec de la vapeur d'eau surchauffée. Cette opération a pour but et pour effet de dédoubler cette huile en acides gras et en glycérine. Les acides gras se solidifient par le refroidissement. Après les avoir débarrassés, par expression, de l'acide oléique liquide qui les imprègne, on les obtient sous forme de gâteaux blancs et secs, qui sont employés à la fabrication des bougies.

L'*acide margarique*, $C^{17}H^{34}O^2$, existe dans presque tous les corps gras solides, d'après M. Chevreul. Pour le séparer de l'acide stéarique, qui l'accompagne presque toujours, ce chimiste

a conseillé le procédé suivant : on saponifie l'huile d'olive par la litharge et l'eau ; on laisse refroidir l'emplâtre ou savon de plomb ainsi obtenu, et, après l'avoir séparé de l'eau qui tient en solution la glycérine, on le pulvérise et on l'épuise par l'éther, qui dissout l'oléate et laisse le margarate. Ces deux sels, étant décomposés par l'acide chlorhydrique, fournissent, l'un l'acide oléique (voir plus bas), l'autre l'acide margarique.

L'acide margarique est solide et cristallise en paillettes fusibles à 60°, solubles dans l'alcool. M. Heintz admet que l'acide margarique qu'on a retiré de beaucoup de graisses est un mélange d'acide stéarique et d'acide palmitique.

L'*acide stéarique*, $C^{18}H^{36}O^2$, a été retiré du suif par M. Chevreul. Il est solide. La solution alcoolique le laisse déposer en petites paillettes nacrées qui ne sont pas grasses au toucher.

Les acides *cérotique* et *mélissique* ont été retirés, par M. Brodie, des cires (page 418).

ACIDE OLÉIQUE ET HOMOLOGUES

L'acide oléique que nous venons de mentionner, et que M. Chevreul a retiré de l'oléine, principe constituant d'un grand nombre de graisses et d'huiles, n'appartient pas à la série des acides gras volatils. Sa formule $C^{18}H^{34}O^2$ montre qu'il diffère de l'acide stéarique par deux atomes d'hydrogène en moins. Il appartient donc à la série $C^nH^{2n-2}O^2$.

Pur, l'acide oléique est un liquide oléagineux qui se prend à + 4° en une masse cristalline. Sa solution alcoolique concentrée le laisse déposer à froid sous forme de petites aiguilles fusibles à + 14°. Sous l'influence de l'acide hyponitrique, l'acide oléique se convertit en un acide solide cristallisable, modification isomérique de l'acide oléique et que M. Boudet a nommé *acide élaïdique*.

Acide acrylique. — Le premier terme de la série $C^nH^{2n-2}O^2$ est l'acide acrylique, $C^3H^4O^2$. On le nomme ainsi parce qu'il résulte de l'oxydation de l'*acroléine* ou *aldéhyde acrylique*, C^3H^4O, qui prend naissance par la distillation sèche des corps gras neu-

tres. De fait, ce corps est le produit de la destruction de la glycérine et de ses combinaisons : il résulte de la déshydratation de la glycérine.

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} = \underset{\text{Acroléine.}}{C^3H^4O} + 2H^2O$$

Traitée par l'oxyde d'argent, l'acroléine réduit ce sel, comme toutes les aldéhydes, et passe à l'état d'acide acrylique. Cet acide est liquide et bout au-dessous de 100°. L'hydrogène naissant le convertit en acide propionique.

$$C^3H^4O^2 + H^2 = C^3H^6O^2$$

COMPOSÉS POLYATOMIQUES

Après avoir décrit les composés, relativement simples dans leur composition, qui se groupent autour des alcools monoatomiques, nous allons étudier les combinaisons plus complexes qui constituent les alcools polyatomiques ou qui s'y rattachent (page 411). Ces derniers alcools sont des hydrates neutres, capables de former avec les acides des combinaisons neutres analogues aux éthers composés. Les plus connus se rattachent à des carbures d'hydrogène saturés et en dérivent par la substitution de plusieurs groupes oxhydryles à autant d'atomes d'hydrogène.

C^2H^6 Hydrure d'éthyle.	C^3H^8 Hydrure de propyle.	C^4H^{10} Hydrure de butyle.	C^6H^{14} Hydrure d'hexyle.
$C^2H^4(OH)^2$ Hydrate d'éthylène (glycol).	$C^3H^5(OH)^3$ Trihydrate de glycéryle (glycérine).	$C^4H^6(OH)^4$ Érythrite.	$C^6H^8(OH)^6$ Mannite.

De ces alcools polyatomiques dérivent, par oxydation, des acides polyatomiques qui offrent avec les premiers les mêmes relations que celles qui unissent l'acide acétique à l'alcool.

On voit que les radicaux de ces alcools sont des carbures d'hydrogène non saturés, c'est-à-dire renfermant moins d'hydro-

Digitized by Google

gène que les carbures normaux, C^nH^{2n+2}. Parmi ces radicaux, ceux-là seuls peuvent exister à l'état de liberté qui renferment un nombre pair d'atomes d'hydrogène. Nous plaçons ici une courte description de quelques-uns de ces carbures d'hydrogène.

ÉTHYLÈNE

C^2H^4

Ce gaz, connu autrefois sous le nom de *gaz oléfiant* ou d'*hydrogène bicarboné*, prend naissance dans une foule de réactions. Il se forme, avec d'autres carbures d'hydrogène, lorsque des substances organiques riches en carbone et en hydrogène, telles que les corps gras et les résines, se dédoublent par la distillation sèche, c'est-à-dire par l'action destructive de la chaleur.

Préparation. — On l'obtient, dans les laboratoires, en déshydratant l'alcool par un grand excès d'acide sulfurique. On chauffe ordinairement une partie d'alcool avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute une quantité de sable suffisante pour former une bouillie épaisse. On fait passer le gaz qui se dégage dans un flacon laveur renfermant de la potasse caustique et on le recueille sur l'eau.

A la fin de l'opération le mélange noircit et il se dégage, comme produits secondaires, des gaz carbonique et sulfureux; la potasse du flacon laveur est destinée à les absorber.

La formule suivante exprime la réaction qui donne naissance au gaz éthylène.

$$\underset{\text{Alcool.}}{C^2H^6O} = \underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + H^2O$$

Propriétés. — L'éthylène est un gaz incolore doué d'une légère odeur éthérée. Sa densité est égale à 0,9784 par rapport à l'air, à 14 par rapport à l'hydrogène.

Sa composition se déduit de l'expérience suivante :

Expérience. Dans un eudiomètre à mercure j'introduis 2 volumes de gaz éthylène (2 centimètres cubes par exemple) et 6 volumes d'oxygène. Après avoir fait passer l'étincelle, je

constate que les 8 volumes de gaz se sont réduits à 4. Ces 4 volumes de gaz sont absorbés entièrement si je fais passer dans le tube de la potasse caustique. C'est du gaz carbonique.

4 volumes de gaz carbonique représentent C^2O^4;
2 volumes de gaz éthylène renferment donc C^2;
4 volumes de gaz carbonique renferment 4 volumes d'oxygène sur les 6 employés; les deux autres volumes d'oxygène ont donc servi à former de l'eau avec 4 volumes d'hydrogène;
2 volumes de gaz éthylène renferment donc 4 volumes d'hydrogène.

En conséquence, l'analyse eudiométrique indique pour le gaz éthylène la composition suivante :

$$C^2H^4 = 2 \text{ vol.}$$

Ce gaz est inflammable et brûle, au contact de l'air, avec une flamme très-éclairante. Mêlé avec 3 volumes d'oxygène, il produit, au contact d'une allumette enflammée, une violente détonation.

Il est absorbé lentement par l'acide sulfurique concentré, en formant de l'acide éthylsulfurique (page 448). Chauffé avec de l'acide iodhydrique, il s'y combine en formant l'iodure d'éthyle (page 443).

Expériences. 1° Si l'on mêle rapidement, dans une éprouvette, 1 volume de gaz éthylène et 2 volumes de chlore, et qu'après avoir retourné vivement le vase, on en approche une bougie allumée, le mélange prend feu, brûle avec une flamme rougeâtre qui se propage jusqu'au fond de l'éprouvette. Celle-ci se recouvre d'un dépôt noir de charbon.

$$C^2H^4 + 2Cl^2 = 4HCl + C^2$$

2° Qu'on fasse arriver dans une longue éprouvette volumes égaux de gaz éthylène et de gaz chlore et qu'on abandonne le mélange sur la cuve à eau, à la lumière diffuse, au bout de quelques instants l'eau remontera dans l'éprouvette, les deux gaz disparaîtront l'un et l'autre. En même temps des gouttes

Digitized by Google

oléagineuses se montreront sur les parois de l'éprouvette et sur la surface du liquide.

Le corps ainsi formé est un liquide insoluble dans l'eau, résultant de la combinaison de volumes égaux d'éthylène et de chlore. On le nommait autrefois *liqueur* ou *huile des Hollandais* (de là le nom de gaz oléfiant). On le nomme aujourd'hui *chlorure d'éthylène*. Sa composition est exprimée par la formule $C^2H^4Cl^2$. Il bout à 82°,5.

3° Dans un grand ballon rempli de gaz oléfiant, je verse une petite quantité de brome. En le faisant couler en nappe le long des parois, je constate une élévation de température et la décoloration rapide du liquide.

Le brome s'est combiné au gaz oléfiant en formant le *bromure d'éthylène*, liquide incolore bouillant à 129°.

Dérivés chlorés de l'éthylène et du chlorure d'éthylène.

Expérience. Qu'on chauffe doucement du chlorure d'éthylène avec une solution alcoolique de potasse : une vive réaction va se manifester. Il se dégagera un gaz qu'on peut recueillir sur l'eau, et qui, au contact d'une bougie allumée, brûle avec une flamme bordée de vert. Ce gaz est l'éthylène chloré. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante:

$$C^2H^4Cl^2 + KHO = H^2O + KCl + C^2H^3Cl$$

Comme l'éthylène lui-même, l'éthylène chloré possède la propriété de s'unir directement à 2 atomes de chlore pour former le chlorure d'éthylène chloré, $C^2H^3Cl.Cl^2$, qu'on peut aussi obtenir directement en faisant réagir le chlore sur le chlorure d'éthylène.

Le chlorure d'éthylène chloré se décompose, comme le chlorure d'éthylène, sous l'influence de la potasse alcoolique. Il se forme de l'eau, du chlorure de potassium et de l'éthylène dichloré.

$$\underset{\text{Chlorure d'éthylène chloré.}}{C^2H^3Cl^3} + KHO = H^2O + KCl + \underset{\text{Éthylène dichloré.}}{C^2H^2Cl^2}$$

A son tour l'éthylène dichloré peut fixer 2 atomes de chlore pour former le chlorure d'éthylène dichloré.

Ces réactions ont permis la préparation de deux séries de corps chlorés, dérivant, l'une du chlorure d'éthylène, l'autre de l'éthylène.

$C^2H^4Cl^2$	chlorure d'éthylène.	C^2H^4	éthylène.
$C^2H^3Cl^3$	chlorure d'éthylène monochloré.	C^2H^3Cl	éthylène monochloré.
$C^2H^2Cl^4$	chlorure d'éthylène dichloré.	$C^2H^2Cl^2$	éthylène dichloré.
C^2HCl^5	chlorure d'éthylène trichloré.	C^2HCl^3	éthylène trichloré.
C^2Cl^6	sesquichlorure de carbone.	C^2Cl^4	éthylène perchloré (protochlorure de carbone).

M. Regnault, qui a si bien étudié tous ces corps, a démontré que les termes de la première série sont isomériques avec les dérivés chlorés du chlorure d'éthyle (page 442), à l'exception du dernier terme, le perchlorure de carbone, qui est le même dans les deux séries.

SÉRIE HOMOLOGUE C^nH^{2n}

L'éthylène est le premier terme de cette riche série que nous avons mentionnée page 410. Nous nous bornons à décrire ici très-sommairement quelques autres carbures d'hydrogène qui en font partie.

Propylène. C^3H^6. — Pour préparer ce gaz à l'état de pureté, MM. Berthelot et de Luca chauffent l'iodure d'allyle (page 449) avec du mercure et de l'acide chlorhydrique concentré.

$$2C^3H^5I + 4Hg + 2HCl = Hg^2Cl^2 + Hg^2I^2 + 2C^3H^6$$

Le gaz propylène est un gaz incolore doué d'une odeur légèrement alliacée. Il est rapidement absorbé par l'acide sulfurique, avec formation d'acide propylsulfurique ou d'un isomère de cet acide. (Berthelot.)

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO^4 = \underset{\text{Acide propylsulfurique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^7\\H\end{matrix}\right\}SO^4}$$

Il s'unit directement à l'acide iodhydrique pour former un iodure qui est isomérique avec l'iodure de propyle.

$$\underset{\text{Propylène.}}{C^3H^6} + HI = \underset{\text{Iodure d'isopropyle.}}{C^3H^7.I}$$

Le propylène s'unit directement au chlore et au brome pour former un chlorure de propylène, $C^3H^6Cl^2$ et un bromure de propylène, $C^3H^6Br^2$. Ce dernier corps est un liquide incolore bouillant à 145°.

Butylène, C^4H^8. — On peut obtenir ce corps en déshydratant l'alcool butylique par le chlorure de zinc.

$$C^4H^{10}O = C^4H^8 + H^2O$$

Il bout à + 3° (de Luynes). Il s'unit à l'acide iodhydrique pour former un iodhydrate de butylène, C^4H^8,HI. M. de Luynes a obtenu cet iodhydrate en réduisant l'érythrite (page 413) par l'acide iodhydrique.

Le butylène s'unit directement au brome pour former un bromure qui bout à 158°.

Il existe plusieurs modifications isomériques du butylène.

Amylène, C^5H^{10}. — On prépare ce carbure d'hydrogène en chauffant l'alcool amylique avec du chlorure de zinc et en dirigeant les vapeurs qui se dégagent dans un récipient bien refroidi. On rectifie le produit sur du chlorure de calcium en recueillant ce qui passe avant 40°.

$$C^5H^{12}O = C^5H^{10} + H^2O$$

L'amylène est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur éthérée assez agréable. Il bout à 31°.

Il s'unit directement à l'acide iodhydrique pour former un iodhydrate, $C^5H^{10}.HI$, isomérique avec l'iodure d'amyle. Traité par l'oxyde d'argent et l'eau, cet iodhydrate donne un hydrate d'amylène, $C^5H^{10}.H(OH)$, isomérique avec l'alcool amylique, et qui appartient à une classe de composés qu'on a nommés pseudo-alcools. (A. Wurtz.)

L'iodhydrate et l'hydrate d'amylène se distinguent de leurs isomères par la facilité avec laquelle ils régénèrent l'amylène, en perdant les éléments de HI ou de H^2O. C'est le trait caractéristique des pseudo-alcools.

Expérience. Que l'on verse du brome par faibles portions dans de l'amylène fortement refroidi. Chaque goutte qui y tombe fera entendre un sifflement, indice de la chaleur dégagée par la combinaison des deux corps.

Le produit de cette réaction est le bromure d'amylène, $C^5H^{10}Br^2$, liquide incolore bouillant de 170° à 180°.

Indépendamment de l'amylène, il se forme, par l'action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique, d'autres carbures d'hydrogène, parmi lesquels nous signalerons les modifications polymériques connues sous les noms de diamylène, $C^{10}H^{20}$, de triamylène, $C^{15}H^{30}$, de tétramylène, $C^{20}H^{40}$. (Balard, Bauer.)

Paraffine. — Parmi les carbures d'hydrogène les plus compliqués appartenant à la série C^nH^{2n}, mentionnons, en terminant, la paraffine, corps solide, cristallin, qu'on retire en grande abondance des goudrons provenant de la distillation de la tourbe, du boghead et du cannel-coal, variété de charbon de terre.

La paraffine se dissout dans l'alcool bouillant et dans l'éther, qui la laissent déposer sous forme cristalline.

ÉTHERS DE LA GLYCÉRINE

(SÉRIE C^nH^{2n-2})

Parmi les carbures d'hydrogène les plus simples, nous devons mentionner un gaz qui a été découvert par E. Davy, et que M. Berthelot est parvenu à préparer récemment par divers procédés. Ce gaz a reçu le nom d'acétylène. Il est le premier terme d'une série qui comprend, entre autres, les carbures d'hydrogène suivants :

Acétylène	C^2H^2	(E. Davy, Berthelot.)
Allylène	C^3H^4	(Sawitsch.)
Crotonylène	C^4H^6	(Caventou.)
Valérylène	C^5H^8	(Reboul.)

Digitized by Google

L'acétylène est le produit de la combustion incomplète d'un grand nombre de corps organiques riches en carbone.

Expérience. Je verse dans une éprouvette une petite quantité de protochlorure de cuivre ammoniacal (p. 357), puis quelques gouttes d'éther. La température étant de 20° environ, les vapeurs d'éther vont se mêler rapidement à l'air du flacon, et pourront être enflammées à l'orifice. En étalant le protochlorure de cuivre sur l'éprouvette, je constate la formation d'un dépôt brun, qui est de l'acétylénure de cuivre.

Cette réaction est caractéristique pour l'acétylène.

L'acétylène prend naissance, dans des conditions remarquables, par l'union directe du charbon et de l'hydrogène. Pour réaliser cette synthèse, M. Berthelot fait passer de l'hydrogène pur dans un vase dans lequel sont disposées les deux pointes de charbon entre lesquelles se produit l'arc voltaïque. Lorsque le courant passe et que les charbons sont portés à une vive incandescence, l'hydrogène se combine directement avec le charbon pour former de l'acétylène.

L'acétylène se forme aussi lorsqu'on chauffe l'éthylène bromé avec l'amylate de sodium (combinaison sodée de l'alcool amylique).

$$\underset{\text{Éthylène bromé.}}{C^2H^5Br} + \underset{\text{Amylate de sodium.}}{C^5H^{11}.NaO} = \underset{\text{Acétylène.}}{C^2H^2} + \underset{\text{Alcool amylique.}}{C^5H^{11}.HO} + NaBr$$

L'acétylène est un gaz incolore doué d'une odeur particulière et désagréable. Il est assez soluble dans l'eau. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse.

Il forme avec le brome deux composés, savoir : un dibromure $C^2H^2Br^2$ et un tétrabromure $C^2H^2Br^4$.

ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS

M. Wurtz a nommé glycols les dihydrates des hydrogènes carbonés C^nH^{2n}. Si l'alcool est l'hydrate d'éthyle, le glycol ordinaire est le dihydrate d'éthylène.

C^2H^5OH	$C^2H^4(OH)^2$
Hydrate d'éthyle.	Dihydrate d'éthylène (glycol).

Si l'alcool forme un éther neutre en s'unissant à une seule molécule d'un acide monobasique, le glycol forme des éthers neutres en se combinant avec 2 molécules d'un acide monobasique ou avec 1 molécule d'un acide bibasique. En d'autres termes, si les alcools monoatomiques renferment 1 atome d'hydrogène capable d'être remplacé par 1 atome d'un radical d'acide monobasique, les glycols renferment 2 atomes d'hydrogène (ceux de $(OH)^2$) capables d'être remplacés par 2 radicaux d'acides monobasiques ou par 1 radical d'acide bibasique.

$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2$	
Hydrate d'éthyle.	Glycol.	
$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^2H^3O)^2\end{matrix}\right\}O^2$	$\left.\begin{matrix}(C^2H^4)''\\(C^4H^4O^2)''\end{matrix}\right\}O^2$
Acétate d'éthyle.	Diacétate d'éthylène (glycol diacétique).	Succinate d'éthylène (glycol succinique).

En s'oxydant, les glycols forment des acides diatomiques et bibasiques.

On connaît aujourd'hui six glycols appartenant à la série $C^n H^{2n+2}O^2$, savoir :

	FORMULES.	DENSITÉ A 0°.	POINTS D'ÉBULLITION.
Le glycol éthylénique ou glycol. . . .	$C^2H^6O^2$	1,125	197°,5
Le glycol propylénique ou propylglycol.	$C^3H^8O^2$	1,051	188-189°
Le glycol butylénique ou butylglycol. .	$C^4H^{10}O^2$	1,048	183-184°
Le glycol amylénique ou amylglycol. .	$C^5H^{12}O^2$	0,987	177°
Le glycol hexylénique ou hexylglycol. .	$C^6H^{14}O^2$	0,9667	207°
Le glycol octylénique ou octylglycol (Ph. de Clermont).	$C^8H^{18}O^2$	»	»

Digitized by Google

GLYCOL

$C^2H^6O^2$

M. Wurtz a d'abord obtenu le glycol en faisant réagir l'iodure ou le bromure d'éthylène sur l'acétate d'argent,

$$C^2H^4I^2 + \begin{matrix} C^2H^3O^2.Ag \\ C^2H^3O^2.Ag \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{matrix}\right\} C^2H^4 + 2AgI$$

Acétate d'argent (2 molécules). — Diacétate éthylénique.

et en saponifiant ensuite par la potasse le diacétate éthylénique ainsi obtenu :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O\ O \\ C^2H^3O.O \end{matrix}\right\} C^2H^4 + 2KHO = 2(C^2H^3O.OK) + \left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} C^2H^4$$

Diacétate éthylénique. — Acétate de potassium. — Glycol (hydrate éthylénique).

M. Atkinson a montré qu'on peut remplacer avec avantage, dans la préparation du glycol, l'acétate d'argent par l'acétate de potassium en solution alcoolique. Il forme, par la réaction du bromure d'éthylène sur ce sel, du bromure de potassium, presque insoluble dans l'alcool, et de l'acétate éthylénique qu'on dédouble par la potasse ou par la baryte.

Propriétés. — Le glycol est un liquide incolore, inodore, un peu épais, doué d'une saveur sucrée. Il se mêle à l'eau et à l'alcool en toutes proportions. Il est à peine soluble dans l'éther. Il bout à 197°,5 et distille sans altération.

Ses analogies avec l'alcool, dont il diffère par 1 atome d'oxygène en plus, sont établies par les expériences suivantes :

Expériences. 1° Qu'on humecte du noir de platine avec du glycol et qu'on plonge rapidement le tout dans une atmosphère d'oxygène, une vive incandescence, due à une absorption énergique d'oxygène, va se manifester immédiatement.

Avec du glycol étendu d'eau, l'oxydation est plus lente et donne lieu à la formation d'acide glycolique.

$$\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix} + O^2 = \begin{matrix} CH^2\ OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + H^2O$$

Glycol. — Acide glycolique.

Digitized by Google

2° Si l'on chauffe du glycol avec de l'acide azotique ordinaire, il se dégage des torrents de vapeur et la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, de l'acide oxalique.

$$\underset{\text{Glycol.}}{\begin{matrix} CH^2.OH \\ | \\ CH^2.OH \end{matrix}} + 2O^2 = \underset{\text{Acide oxalique.}}{\begin{matrix} CO.OH \\ | \\ CO\ OH \end{matrix}} + 2H^2O$$

3° Lorsqu'on chauffe du glycol avec de l'hydrate de potassium à 250°, il se dégage de l'hydrogène pur et il se forme de l'oxalate.

$$C^2H^6O^2 + 2KHO = \underset{\substack{\text{Oxalate} \\ \text{de potassium.}}}{C^2O^4K^2} + 4H^2$$

Les expériences établissent entre le glycol et les acides glycolique et oxalique des relations analogues à celles qui existent entre l'alcool et l'acide acétique (p. 405).

Lorsqu'on dirige dans du glycol un courant de gaz chlorhydrique, il se forme un composé neutre qui constitue le glycol monochlorhydrique.

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}} + HCl = \underset{\substack{\text{Glycol} \\ \text{monochlorhydrique.}}}{C^2H^4\begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}} + H\ \ {}^{O}_{2}$$

C'est un composé intermédiaire entre le glycol et la liqueur des Hollandais qui est le glycol dichlorhydrique.

$$\underset{\text{Glycol.}}{C^2H^4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}} \qquad \underset{\substack{\text{Glycol} \\ \text{monochlorhydrique.}}}{C^2H^4\begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}} \qquad \underset{\substack{\text{Glycol} \\ \text{dichlorhydrique.}}}{C^2H^4\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}}$$

Le glycol monochlorhydrique ou chlorhydrine du glycol se forme aussi par l'union directe du gaz éthylène et de l'acide hypochloreux. (Carius.)

$$\underset{\text{Éthylène.}}{C^2H^4} + \underset{\substack{\text{Acide} \\ \text{hypochloreux.}}}{HClO} = \underset{\substack{\text{Glycol} \\ \text{monochlorhydrique.}}}{C^2H^5ClO}$$

Digitized by Google

Lorsqu'on chauffe du glycol avec de l'acide acétique, il se convertit en éthers acétiques.

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \underset{\text{Acide acétique.}}{HO.C^2H^3O} = \underset{\text{Glycol monoacétique.}}{C^2H^4\begin{matrix}O.C^2H^3O\\OH\end{matrix}} + H^2O$$

$$C^2H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2(HO.C^2H^3O)} = \underset{\text{Glycol diacétique.}}{C^2H^4\begin{cases}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{cases}} + 2H^2O$$

On voit que par l'action d'un seul et même acide sur le glycol, il peut se former deux composés éthérés neutres, dans des circonstances où les alcools monoatomiques ne donnent naissance qu'à un seul éther composé.

OXYDE D'ÉTHYLÈNE

C^2H^4O

Expérience. J'ajoute un excès de potasse à du glycol monochlorhydrique, et je chauffe le tout légèrement dans un tube. Il se manifeste une vive effervescence due au dégagement d'une vapeur très-volatile que je puis enflammer à l'orifice du tube.

Cette vapeur se condense à une basse température en un liquide incolore qui est l'oxyde d'éthylène.

$$\underset{\text{Glycol monochlorhydrique.}}{C^2H^5ClO} = \underset{\text{Oxyde d'éthylène.}}{C^2H^4O} + HCl$$

L'oxyde d'éthylène diffère du glycol par les éléments de l'eau en moins.

$$C^2H^4O = C^2H^6O^2 - H^2O$$

Cependant on ne peut l'obtenir en déshydratant directement le glycol : en distillant ce corps avec du chlorure de zinc, on obtient, entre autres produits, de l'aldéhyde C^2H^4O, qui est isomérique avec l'oxyde d'éthylène. Celui-ci bout à 13°,5. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sous

Digitized by Google

l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau, il fixe directement de l'hydrogène, et se convertit en alcool.

$$C^2H^4O + H^2 = C^2H^6O$$

Au contact de l'eau, il en fixe les éléments et régénère le glycol.

$$C^2H^4O + H^2O = C^2H^6O^2$$

Il est doué de propriétés basiques.

Expériences. 1° Je mêle sur la cuve à mercure légèrement chauffée volumes égaux de gaz chlorhydrique et d'oxyde d'éthylène en vapeur. Les deux gaz disparaissent en formant un liquide qui est le glycol monochlorhydrique.

$$C^2H^4O + HCl = C^2H^5ClO$$

2° A une solution refroidie de chlorure de magnésium, j'ajoute de l'oxyde d'éthylène liquide. Du jour au lendemain, la solution, abandonnée à elle-même, laissera déposer un abondant précipité d'hydrate de magnésium. La liqueur renferme du glycol monochlorhydrique.

L'oxyde d'éthylène précipite donc la magnésie à la manière d'une base puissante et soluble. (A. Wurtz.)

GLYCÉRINE

$C^3H^8O^3$

La glycérine a été découverte par Scheele en 1799. Elle a été étudiée par MM. Chevreul, Pelouze et surtout par M. Berthelot, qui a mis en évidence son caractère d'alcool triatomique.

MM. Pelouze et Gélis ont réalisé les premiers la formation artificielle d'un corps gras, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'acide butyrique et de glycérine : il s'est formé de la butyrine.

Préparation. — La glycérine s'obtient comme produit ac-

Digitized by Google

cessoire de la préparation de l'emplâtre simple (page 474). Cette préparation terminée, on décante l'eau qui surnage le savon plombique. On y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter à l'état de sulfure quelques traces de plomb dissous, puis on évapore la liqueur filtrée au bain-marie. La glycérine reste sous forme d'un liquide sirupeux incolore.

Elle s'obtient en grand, dans les arts, comme produit accessoire de la fabrication des bougies stéariques.

Propriétés. — La glycérine est un liquide incolore. Sa consistance est sirupeuse, sa saveur sucrée. Sa densité à 15° est égale à 1,28. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'éther. Chauffée brusquement elle passe à la distillation de 275° à 280°. Elle distille aisément dans le vide.

Soumise à l'action lente de l'acide azotique étendu, la glycérine se convertit en un acide triatomique qui a reçu le nom d'acide glycérique. (Debus, Socoloff.)

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^8O^3} + O^2 = H^2O + \underset{\text{Acide glycérique.}}{C^3H^6O^4}$$

Lorsqu'on verse goutte à goutte de la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique placé dans l'eau froide et qu'on ajoute ensuite de l'eau au mélange, il se précipite des gouttes oléagineuses de *trinitroglycérine*, $C^3H^5(AzO^2)^3O^3$. C'est une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau, qui détone avec une grande violence par le choc, par l'action de la chaleur ou même spontanément.

Chauffée avec l'iodure de phosphore, Ph^2I^4, la glycérine se convertit en iodure d'allyle (page 449) (Berthelot et de Luca).

SÉRIE DE L'ACÉTYLÈNE

La glycérine, $C^3H^5(OH)^3$, qui renferme 3 restes OH (oxhydryle), peut former 3 sortes d'éthers, par la substitution de 1, de 2 ou de 3 radicaux d'acides monobasiques à chacun des 3 atomes d'hydrogène de ces restes. Qu'on chauffe de l'acide acétique avec

Digitized by Google

la glycérine, on pourra obtenir, suivant les proportions du mélange, trois éthers acétiques de la glycérine, éthers que M. Berthelot a désignés sous le nom d'*acétines*.

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^3O.OH} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = H^2O + \underset{\text{Monoacétine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\OH\\OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{2(C^2H^3O.OH)} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = 2H^2O + \underset{\text{Diacétine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\OH\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Acide acétique.}}{3(C^2H^3O.OH)} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} = 3H^2O + \underset{\text{Triacétine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\\O.C^2H^3O\end{matrix}\right.}$$

Par l'action des hydracides sur la glycérine, il se forme, de même, des combinaisons neutres qui sont analogues aux chlorures des radicaux (C^nH^{2n+1}) ainsi qu'au dichlorure d'éthylène et à la chlorhydrine du glycol. Ces combinaisons prennent naissance par le fait de la substitution de 1, de 2 ou de 3 atomes de chlore ou de brome à 1, 2 ou 3 groupes oxhydryle de la glycérine.

$$\underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + HCl = \underset{\text{Monochlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + H^2O$$

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. + 2HCl = \underset{\text{Dichlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\end{matrix}\right.} + 2H^2O$$

En soumettant la dichlorhydrine à l'action du perchlorure de phosphore, on peut lui enlever le dernier reste OH et le remplacer par du chlore. On obtient ainsi la trichlorhydrine.

$$C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\OH\end{matrix}\right. + PhCl^5 = \underset{\text{Trichlorhydrine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right.} + PhOCl^5 + HCl$$

Digitized by Google

M. Berthelot a obtenu un très-grand nombre d'éthers de la glycérine en chauffant directement ce corps avec des acides. L'action terminée (et elle est souvent fort lente) il sature l'excès d'acide avec de l'hydrate de calcium et extrait le corps gras neutre, c'est-à-dire l'éther de la glycérine, avec de l'éther.

CORPS GRAS NATURELS

Les corps gras qu'on rencontre dans la nature sont des mélanges de glycérides, c'est-à-dire d'éthers de la glycérine Il résulte, en effet, des travaux mémorables de M. Chevreul, que lorsqu'on soumet ces corps gras à un traitement méthodique par les différents dissolvants, on parvient à en séparer divers principes immédiats, dont les plus répandus ont été nommés *stéarine*, *margarine*, *oléine*.

Ce sont les éthers tristéarique, trimargarique, trioléique de la glycérine.

$$(C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} O.C^{18}H^{35}O \\ O.C^{18}H^{35}O \\ O.C^{18}H^{35}O \end{array} \right. \qquad (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} O.C^{17}H^{35}O \\ O.C^{17}H^{35}O \\ O.C^{17}H^{35}O \end{array} \right. \qquad (C^3H^5)''' \left\{ \begin{array}{l} O.C^{18}H^{35}O \\ O.C^{18}H^{35}O \\ O.C^{18}H^{3}O \end{array} \right.$$

Stéarine. Margarine. Oléine.

La plupart des corps gras naturels sont des mélanges en proportions diverses de ces principes, auxquels on peut ajouter la *tripalmitine*.

La stéarine, la margarine, la palmitine sont solides, l'oléine est liquide. Dans les *graisses* ce sont les principes solides, dans les *huiles* c'est l'oléine qui prédomine.

La stéarine s'extrait du suif. On dissout cette substance dans l'éther bouillant et on fait cristalliser. Après avoir exprimé les cristaux, on répète l'opération un grand nombre de fois et on obtient une substance cristallisée en petites paillettes brillantes fusibles à 64°,7 (Duffy), peu solubles dans l'alcool et dans l'éther froid, très-solubles dans l'éther bouillant.

La palmitine a été extraite, à l'aide de l'alcool bouillant, de l'huile de palme préalablement soumise à une forte compression, entre des feuilles de papier buvard. Elle fond à 60°. (Heintz.)

L'*oléine* est le principe prédominant de l'huile d'olives, de l'huile d'amandes, dont il est difficile de la retirer à l'état de pureté.

Les huiles que nous venons de mentionner, ainsi que celles de navette, de faînes, de noisettes, acquièrent une saveur âcre et une odeur désagréable lorsqu'elles sont longtemps exposées à l'air, mais elles ne se solidifient pas. On les nomme *huiles grasses* ou *non siccatives*.

Mais lorsqu'on expose au contact de l'air d'autres huiles, comme celle de lin, de noix, de chènevis, d'œillette, de ricin, elles s'épaississent et finissent par se convertir en masses transparentes, jaunes, un peu élastiques, sortes de vernis mou. Ces dernières huiles sont désignées sous le nom de *siccatives*. Elles sont employées pour la préparation des vernis et des couleurs à l'huile.

Au reste, les changements qu'éprouvent les huiles au contact de l'air sont dus à une absorption d'oxygène et sont accompagnées d'un dégagement plus ou moins notable de gaz carbonique.

Tout le monde connaît l'usage que l'on fait des corps gras naturels, dans les arts et dans l'économie domestique.

Bougies stéariques; savons. — Parmi les applications industrielles, nous nous bornons à mentionner l'emploi du suif et de l'huile de palme, pour la fabrication des bougies; celui de l'huile d'olives, pour la fabrication du savon.

Pour convertir le suif en bougies stéariques on le saponifie par la chaux, c'est-à-dire qu'on commence par le convertir en un savon de chaux qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. Celui-ci sépare les acides gras, qui se solidifient par le refroidissement. On les soumet à une forte compression entre des plaques d'abord froides, puis chaudes. L'acide oléique est exprimé, les acides gras restent.

L'huile de palme peut être convertie en bougies par un procédé encore plus simple, qui consiste à la soumettre à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à 300°. Elle se dédouble en acides gras et en glycérine (page 492).

Dans le midi de l'Europe, principalement à Marseille, on fait servir à la préparation des savons l'huile d'olives de qualité inférieure, et, depuis quelques années, les huiles d'arachide et de sésame. On saponifie ces huiles en les faisant bouillir dans de grandes chaudières avec des lessives de soude caustique de plus en plus concentrées et renfermant du sel marin. Le savon formé se sépare de la lessive qui retient la glycérine en dissolution. Lorsqu'il est bien cuit, la pâte homogène qui surnage durcit par le refroidissement.

Le savon dur de Marseille est donc un savon à base de soude.

Les savons mous sont à base de potasse. Ils s'obtiennent au moyen des huiles de graines, telles que celles de chènevis, d'œillette, de lin, qu'on saponifie par des lessives de potasse caustique.

On voit que toutes ces opérations industrielles ont pour but le dédoublement de corps gras neutres en acides gras, soit libres, soit combinés à une base. Ce dédoublement a reçu le nom de sa ponification. Il s'effectue soit par l'action seule de l'eau et de la chaleur, soit par l'action d'une base, soit enfin par l'action d'un acide puissant comme l'acide sulfurique (saponification sulfurique). Dans ce dernier cas, l'acide se porte sur la glycérine pour former de l'acide sulfoglycérique. Quel que soit le procédé employé pour opérer ce dédoublement, celui-ci exige toujours l'intervention de l'eau, dont les éléments se fixent sur le corps gras qui se dédouble, ainsi que l'a fort bien montré M. Chevreul. A cet égard, le dédoublement de la palmitine sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée peut servir de type à ce genre de réactions.

$$\underset{\text{Tripalmitine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}O.C^{16}H^{31}O\\O.C^{16}H^{31}O\\O.C^{16}H^{31}O\end{matrix}\right.} + 3H^2O = \underset{\text{Glycérine.}}{C^3H^5\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Acide palmitique.}}{3(C^{16}H^{31}O.OH)}$$

ACIDES POLYATOMIQUES

Ces acides se rattachent aux alcools polyatomiques, comme les acides à 2 atomes d'oxygène, que nous avons déjà étudiés, se rattachent aux alcools monoatomiques.

Les acides polyatomiques appartiennent à diverses séries, parmi lesquelles nous mentionnerons d'une manière spéciale celles qui comprennent les acides glycolique et oxalique. Ces deux acides sont, comme nous l'avons vu (p. 484), les produits d'oxydation du glycol.

Leurs homologues se rattachent à des glycols supérieurs :

GLYCOLS NORMAUX.	ACIDES $C^nH^{2n}O^3$.	ACIDES $C^nH^{2n-2}O^4$.
$CH^2.OH$ | $CH^2.OH$ Glycol.	$CH^2.OH$ | $CO.OH$ Acide glycolique.	$CO.OH$ | $CO.OH$ Acide oxalique.
$CH^2.OH$ | CH^2 | $CH^2.OH$ Propylglycol.	$CH^2.OH$ | CH^2 | $CO.OH$ Acide lactique (de la viande).	$CO.OH$ | CH^2 | $CO.OH$ Acide malonique.
$CH^2.OH$ | CH^2 | CH^2 | $CH^2.OH$ Butylglycol.	$CH^2.OH$ | CH^2 | CH^2 | $CO.OH$ Acide butylactique.	$CO.OH$ | CH^2 | CH^2 | $CO.OH$ Acide succinique.

La première série est celle du glycol et de ses homologues normaux, c'est-à-dire de ceux qui diffèrent du glycol ordinaire par nCH^2 et dont la formule générale serait, par conséquent, $(CH^2)^n.2OH$ [1].

La seconde série est celle de l'acide glycolique et de ses homologues. Ils dérivent des glycols correspondants par la substitution de O à H^2 dans un groupe $CH^2.OH$. Ils renferment, par

[1] Cette expression résume les formules *développées* inscrites dans la première colonne. Dans toutes ces formules développées, les traits d'union marquent l'échange de deux atomicités entre les atomes de carbone voisins (p. 220).

Digitized by Google

conséquent, un seul groupe CO.OH : ils sont monobasiques (p. 404), car l'atome d'hydrogène de ce groupe peut être échangé contre un métal.

La troisième série est celle de l'acide oxalique et de ses homologues. Ils dérivent des glycols correspondants par la substitution de 2O à $2H^2$ dans deux groupes $CH^2.OH$. Ils renferment, par conséquent, deux groupes CO.OH : ils sont bibasiques, car l'hydrogène de ces deux groupes peut être échangé contre une quantité équivalente de métal.

Parmi tous les acides qui appartiennent à ces séries, nous nous bornons à la description sommaire des acides glycolique et lactique, qui appartiennent à la première, et des acides oxalique et succinique, qui appartiennent à la seconde.

ACIDE GLYCOLIQUE

$C^2H^4O^3$

Cet acide prend naissance par l'oxydation du glycol (p. 484). MM. Strecker et Socoloff l'ont découvert en faisant réagir l'acide azoteux sur le glycocolle ou sucre de gélatine (p. 495).

MM. R. Hoffmann et Kekulé ont fait voir qu'il se forme par l'action d'un excès de potasse sur l'acide monochloracétique.

$$\underset{\text{Monochloracétate de potassium.}}{C^2H^2KClO^2} + KHO = KCl + \underset{\text{Glycolate de potassium.}}{C^2H^3KO^3}$$

Pur, cet acide se présente sous forme de cristaux très-déliquescents et très-solubles dans l'eau. Il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une forte réaction acide. Lorsqu'on le chauffe, il perd les éléments de l'eau et se convertit en *glycolide* ou anhydride glycolique.

$$\underset{\text{Acide glycolique.}}{C^2H^4O^3} - H^2O = \underset{\text{Glycolide.}}{C^2H^2O^2}$$

GLYCOCOLLE

$C^2H^5AzO^2$

Ce corps se rattache à l'acide glycolique. Il a été découvert par

Braconnot, qui l'a obtenu en faisant bouillir pendant longtemps de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, saturant le liquide avec du carbonate de baryum et évaporant la liqueur filtrée. De là le nom de *sucre de gélatine* ou *glycocolle*.

M. Cahours a obtenu le sucre de gélatine en faisant réagir l'ammoniaque sur l'acide monochloracétique (p. 405) :

$$\underset{\text{Acide monochloracétique.}}{\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^2Cl\end{matrix}} + 2AzH^3 = \underset{\text{Chlorure d'ammonium.}}{AzH^4Cl} + \underset{\text{Glycocolle.}}{\begin{matrix}CO.OH\\ |\\ CH^2.AzH^2\end{matrix}}$$

Le glycocolle est un corps solide qui cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 170°. Il possède une saveur sucrée. Il est soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. La solution possède une faible réaction acide. Le glycocolle peut former, en effet, des combinaisons avec les bases. Lorsqu'on le fait digérer pendant quelques heures entre 80° et 100° avec de l'oxyde d'argent, il dissout cet oxyde pour former la combinaison $C^2H^4AgAzO^2$. D'un autre côté on connaît aussi des combinaisons de ce dernier corps avec les acides. Il existe un azotate de glycocolle cristallisable.

Lorsqu'on dirige un courant d'acide azoteux dans une solution de glycocolle, celui-ci se convertit en acide glycolique, en même temps qu'il se dégage de l'azote :

$$\underset{\text{Glycocolle.}}{2C^2H^5AzO^2} + Az^2O^3 = \underset{\text{Acide glycolique.}}{2C^2H^4O^3} + H^2O + 2Az^2$$

ACIDE LACTIQUE

$C^3H^6O^3$

Formation et constitution. — Cet acide important a été découvert par Scheele dans le lait aigri. Berzelius en a signalé l'existence dans divers liquides de l'économie animale. Plus tard, on l'a rencontré dans divers sucs végétaux, et on a reconnu que cet acide est le produit d'une fermentation particulière de la glucose, la fermentation lactique. On a constaté que l'acide lactique

de fermentation n'est point identique avec celui qui existe dans les liquides de l'économie et, en particulier, avec le liquide qui baigne les fibres musculaires. Ce dernier a reçu le nom d'acide *paralactique*. C'est lui, selon toute apparence, qui est le produit de l'oxydation du propylglycol normal, de là la formule (p. 493):

$$\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Quant à son isomère, l'acide lactique de fermentation, sa constitution peut se déduire d'un mode de formation très-intéressant, qui a été observé par M. Wislicenus. Lorsqu'on abandonne un mélange d'aldéhyde, d'acide prussique et d'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure d'ammonium et de l'acide lactique.

$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHO \end{array}} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + HCl + 2H^2O = AzH^4Cl + \underset{\text{Acide lactique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}$$

L'isomérie des acides lactique et paralactique peut donc être interprétée à l'aide des formules suivantes, qui marquent une différence dans le groupement des atomes :

$$\underset{\text{Acide paralactique.}}{\begin{array}{l} CH^2.OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO.OH \end{array}} \qquad \underset{\text{Acide lactique.}}{\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}$$

Préparation. — On abandonne à une température de 30 à 35° un mélange de 3 kilogrammes de glucose, dissoute dans 13 litres d'eau, de 4 kilogrammes de lait aigri, de 100 grammes de vieux fromage et de $1^{kil},5$ de craie pulvérisée. Au bout de huit jours, le tout s'est pris en une masse de lactate de chaux. On purifie ce sel par cristallisation, et on le décompose exactement par l'acide sulfurique étendu. Après avoir séparé par le filtre le sulfate calcique, on sature la liqueur acide et bouillante par l'hydrocarbonate de zinc, on filtre et on laisse

refroidir. Le lactate de zinc cristallise. La solution de ce sel étant décomposée par l'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfure de zinc et de l'acide lactique, qui reste en solution. On concentre cette solution au bain-marie.

Propriétés. — L'acide lactique est un liquide sirupeux, incolore, doué d'une saveur acide franche. Lorsqu'on le chauffe, il commence à perdre de l'eau à 130° et se convertit peu à peu en une matière jaune amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce corps est l'acide dilactique $C^6H^{10}O^5$.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{2(C^3H^5O^2.OH)} = \underset{\text{Acide dilactique.}}{\left.\begin{matrix}C^3H^5O^2\\C^3H^5O^2\end{matrix}\right\}O} + H^2O$$

A 250° il se dégage une petite quantité de gaz oxyde de carbone et carbonique, et il distille un produit qui se prend souvent en masse par le refroidissement. C'est la lactide ou anhydride lactique.

$$\underset{\text{Acide lactique.}}{C^3H^6O^3} = \underset{\text{Lactide.}}{C^3H^4O^2} + H^2O$$

Ce corps se présente sous forme de cristaux incolores. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, et possède la propriété de fixer directement les éléments de l'ammoniaque pour former la lactamide :

$$\underset{\text{Lactide.}}{C^3H^4O^2} + AzH^3 = \underset{\text{Lactamide.}}{C^3H^7AzO^2}$$

L'acide lactique est un acide monobasique. Les lactates neutres renferment $C^3H^5O^3R'$. Le plus caractéristique est le *lactate de zinc*, $(C^3H^5O^3)^2\overset{\prime\prime}{Z}n + 3H^2O$, qui est peu soluble dans l'eau froide et qui se sépare de la solution bouillante en aiguilles ou lamelles brillantes.

Le paralactate de zinc cristallise avec 2 molécules d'eau et est beaucoup plus soluble que le lactate ordinaire.

Le *lactate de calcium* $(C^3H^5O^3)^2\overset{\prime\prime}{C}a + 5H^2O$, cristallise en mamelons formés par de petites aiguilles groupées autour d'un

centre commun. Comme tous les lactates, il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Son isomère, le paralactate de calcium, se dépose de l'eau bouillante avec 4 molécules d'eau de cristallisation.

ACIDE OXALIQUE

$C^2H^2O^4$

État naturel et modes de formation. — Cet acide important se rencontre dans un grand nombre de végétaux. Wiegleb et Scheele l'ont retiré du sel d'oseille, qui est un oxalate acide de potassium.

Le procédé de Scheele est demeuré classique. Il consiste à précipiter la solution du sel d'oseille par l'acétate de plomb et à décomposer le précipité d'oxalate de plomb par l'hydrogène sulfuré. Le grand chimiste suédois a démontré l'identité de l'acide ainsi formé, avec celui que Bergmann avait obtenu antérieurement en traitant le sucre par l'acide azotique.

On rencontre l'acide oxalique dans l'économie animale. Les urines laissent souvent déposer de petits cristaux d'oxalate de calcium. Ce sel se dépose quelquefois dans la vessie et forme alors des calculs tout hérissés d'aspérités, et qui sont connus sous le nom de calculs muraux.

L'acide oxalique prend naissance lorsqu'on traite une foule de matières organiques par l'acide azotique ou par la potasse fondante.

Le cyanogène donne de l'acide oxalique en se décomposant au contact de l'eau (p. 415).

Nous avons déjà fait connaître les relations qui existent entre l'acide oxalique et le glycol.

Préparation. — On obtient l'acide oxalique dans les arts par deux procédés. L'un consiste à oxyder par l'acide azotique des mélasses de qualité inférieure. L'opération donne lieu à un grand dégagement de vapeurs nitreuses et de gaz carbonique. Elle se fait dans des chaudières de plomb qui ne sont point attaquées, en présence d'un grand excès de matière oxydable.

Digitized by Google

Un autre procédé consiste à faire réagir à une température élevée la potasse sur la sciure de bois.

Propriétés. — L'acide oxalique se dépose du sein de sa solution aqueuse en gros prismes transparents, qui renferment 2 molécules d'eau de cristallisation. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent. Ils perdent complétement leur eau à 100° ou dans le vide sec. Une partie d'acide oxalique se dissout dans 15,5 parties d'eau à 10°. Cet acide est aussi très-soluble dans l'alcool.

Il fond à 98° dans son eau de cristallisation. A 132°, il commence à dégager des gaz, et entre 155° et 160°, il se dédouble en eau, gaz carbonique, oxyde de carbone et acide formique.

$$\underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} = CO^2 + \underset{\text{Acide formique.}}{CH^2O^2}$$

$$C^2H^2O^4 = CO^2 + CO + H^2O$$

En même temps, une portion de l'acide sec échappe à la décomposition et se sublime.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, l'acide oxalique se dédouble en eau, oxyde de carbone et gaz carbonique, selon l'équation indiquée plus haut.

Certains chlorures sont réduits par l'ébullition avec une solution d'acide oxalique : il se forme de l'acide chlorhydrique. Le chlorure d'or laisse déposer, dans ces circonstances, de l'or métallique; le chlorure mercurique est ramené à l'état de chlorure mercureux.

L'acide oxalique est un poison violent.

Expérience. 1° Dans une solution de chlorure de calcium je verse une solution d'acide oxalique ou mieux d'oxalate d'ammoniaque : il se forme un précipité blanc d'oxalate de calcium.

Ce précipité se forme même dans des liqueurs très-étendues.

2° Je chauffe dans un tube bouché une petite quantité d'oxalate d'argent. Ce sel se décompose subitement avec une sorte d'explosion, en laissant une poudre grise qui est projetée en partie et qui est de l'argent métallique.

$$\underset{\text{Oxalate d'argent.}}{C^2O^4Ag^2} = 2CO^2 + Ag^2$$

Ces réactions caractérisent l'acide oxalique.

L'acide oxalique est bibasique : ses 2 atomes d'hydrogène peuvent être remplacées par 2 atomes d'un métal monoatomique ou par un atome d'un métal diatomique. On connaît des oxalates acides et des oxalates neutres.

Oxalate acide de potassium, $C^2O^4KH+H^2O$. — Ce sel constitue, en grande partie, le sel d'oseille du commerce. On le retire du suc de diverses espèces de Rumex et d'Oxalis, suc qu'on clarifie au moyen de l'argile et qu'on évapore ensuite jusqu'à cristallisation.

Il est peu soluble dans l'eau.

Expérience. 1° Dans une solution d'oxalate neutre de potassium, je verse une solution concentrée d'acide oxalique et j'agite : il se précipite de l'oxalate acide de potassium.

2° Dans une solution d'oxalate monopotassique, je verse une solution concentrée d'acide oxalique et j'agite : il se forme un précipité blanc cristallisé, qu'on nomme *quadroxalate de potassium* et qui est une combinaison d'acide oxalique et d'oxalate monopotassique.

Elle renferme $C^2H^2O^4+C^2HKO^4+2H^2O$.

Oxalate de potassium neutre, $C^2O^4K^2+H^2O$. — On obtient ce sel en neutralisant une solution de sel d'oseille par le carbonate de potassium et en évaporant. Il forme des prismes rhomboïdaux obliques, très-solubles dans l'eau.

Oxalate d'ammonium, $C^2O^4(AzH^4)^2+H^2O$. — Ce sel, fréquemment employé comme réactif, se forme lorsqu'on neutralise l'acide oxalique par l'ammoniaque. La solution évaporée laisse déposer des cristaux incolores qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit. Il existe un oxalate acide d'ammonium $C^2O^4H(AzH^4)$.

Oxalate d'éthyle ou éther oxalique, $C^2O^4(C^2H^5)^2$. — On prépare cet éther en distillant un mélange de 1 partie de sel d'oseille, 1 partie d'alcool et 2 parties d'acide sulfurique concentré. On ajoute de l'eau au produit de la distillation, on sépare la couche oléagineuse qui s'est déposée, et, après l'avoir lavée avec

Digitized by Google

une solution d'un carbonate alcalin, on la distille en rejetant ce qui passe au-dessous de 180°.

L'éther oxalique est un liquide incolore, plus dense que l'eau, doué d'une odeur aromatique.

OXAMIDE

$C^2O^2(AzH^2)^2$

Expérience. Qu'on ajoute une solution d'ammoniaque à de l'éther oxalique, celui-ci se prendra immédiatement en une masse blanche formée par une poudre cristalline.

Ce dernier corps est l'*oxamide*.

$$\underset{\text{Oxalate d'éthyle.}}{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\O.C^2H^5\end{matrix}\right.} + 2H^3Az = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Alcool.}}{2(C^2H^5.OH)}$$

L'oxamide se forme aussi par la distillation sèche de l'oxalate neutre d'ammonium.

$$\underset{\text{Oxalate d'ammonium.}}{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O.AzH^4\\O.AzH^4\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\AzH^2\end{matrix}\right.} + 2H^2O$$

Cette dernière réaction, étudiée en 1830 par M. Dumas, a donné lieu à la découverte des amides.

L'oxamide est une poudre blanche cristalline, très-peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement. Comme toutes les amides, elle est décomposée par la potasse bouillante, qui en dégage de l'ammoniaque, en même temps qu'il se forme de l'oxalate alcalin.

Acide oxamique. — Ce corps se forme lorsqu'on chauffe l'oxalate acide d'ammonium entre 220° et 238°. (Balard.)

$$\underset{\text{Oxalate acide d'ammonium.}}{C^2O^2\left\{\begin{matrix}O.AzH^4\\OH\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Acide oxamique.}}{C^2O^2\left\{\begin{matrix}AzH^2\\OH\end{matrix}\right.} + H^2O$$

C'est une poudre grenue, jaunâtre, que l'eau bouillante con-

vertit de nouveau en oxalate acide d'ammonium par fixation de 1 molécule d'eau.

Les formules suivantes expriment clairement les relations entre l'acide oxalique, l'acide oxamique et l'oxamide :

$$C^{2}\overset{''}{O}{}^{2}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^{2}\overset{''}{O}{}^{2}\left\{\begin{matrix}AzH^{2}\\OH\end{matrix}\right. \qquad C^{2}\overset{''}{O}{}^{2}\left\{\begin{matrix}AzH^{2}\\AzH^{2}\end{matrix}\right.$$

Acide oxalique. Acide oxamique. Oxamide.

ACIDE SUCCINIQUE

$C^{4}H^{6}O^{4}$

Cet acide, qu'on a obtenu d'abord par la distillation du succin, est un des produits de l'oxydation par l'acide azotique des acides gras complexes, tels que les acides stéarique et palmitique. Il se forme aussi par la fermentation du malate de calcium, par la réduction des acides malique et tartrique sous l'influence d'un excès d'acide iodhydrique.

M. Maxwell Simpson l'a formé par synthèse en décomposant par la potasse le dicyanure d'éthylène.

$$C^{2}\overset{''}{H}{}^{4}\left\{\begin{matrix}CAz\\CAz\end{matrix}\right. + 4H^{2}O = C^{2}\overset{''}{H}{}^{4}\left\{\begin{matrix}CO^{2}H\\CO^{2}H\end{matrix}\right. + 2AzH^{3}$$

Dicyanure d'éthylène. Acide succinique.

On voit que, dans cette réaction, l'azote des deux groupes cyanogène s'unit à H^{3} et est remplacé par $\overline{O^{2}H} = H^{4}O^{2} - H^{3}$. L'acide succinique renferme donc deux groupes $CO^{2}H$ unis à de l'éthylène : il est donc bibasique (p. 412).

Préparation. — On prépare l'acide succinique soit en soumettant le succin, ou ambre jaune, à la distillation sèche et purifiant le produit solide de cette distillation, soit en exposant du malate de calcium, mêlé d'une petite partie de fromage blanc, pendant quelque temps, à une température de 30° ou 40°. Par suite d'une réduction, due à une sorte de fermentation, le malate se convertit alors en succinate. Le succinate de calcium, décomposé par l'acide sulfurique étendu, donne une solution d'acide succinique, qui cristallise après concentration.

Propriétés. — L'acide succinique forme de grands cristaux

incolores, inaltérables à l'air, fusibles à 180°; à 235°, il entre en ébullition et se dédouble en *anhydride succinique* et en eau.

$$\underset{\text{Acide succinique.}}{C^4H^6O^4} = \underset{\text{Anhydride succinique.}}{C^4H^4O^3} + H^2O$$

Assez soluble dans l'eau, il se dissout moins facilement dans l'alcool et à peine dans l'éther.

En chauffant l'acide succinique humide en vase clos avec du brome, M. Kekulé a obtenu les acides *monobromo-succinique* et *dibromo-succinique*.

L'acide monobromo-succinique se convertit en acide malique lorsqu'on le traite par l'eau et l'oxyde d'argent.

$$\underset{\text{Acide monobromo-succinique.}}{C^2H^3Br\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.} + AgHO = \underset{\text{Acide malique.}}{C^2H^3(OH)\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.} + AgBr$$

L'acide dibromo-succinique se convertit en acide tartrique lorsqu'on le traite par l'eau et l'oxyde d'argent.

$$\underset{\text{Acide dibromo-succinique.}}{C^2H^2Br^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.} + Ag^2O + H^2O = \underset{\text{Acide tartrique.}}{C^2H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.} + 2AgBr$$

Ces réactions, qui ont été découvertes par M. Kekulé, établissent des relations étroites entre les acides succinique, malique, tartrique.

$C^4H^6O^4$	acide succinique.
$C^4H^6O^5$	acide malique.
$C^4H^6O^6$	acide tartrique.

L'acide malique est l'acide oxy-succinique, l'acide tartrique est l'acide dioxy-succinique. Sous l'influence des agents réducteurs, ces acides peuvent être convertis en acide succinique. Qu'on les chauffe l'un ou l'autre avec un grand excès d'acide iodhydrique, il se forme de l'eau, il se dépose de l'iode et la liqueur renferme alors de l'acide succinique. (Schmitt et Dessaignes.)

ACIDE MALIQUE

$C^4H^6O^5$

Cet acide, qu'on rencontre dans une foule de végétaux, a été retiré par Scheele du suc des pommes. On le prépare ordinairement avec les baies de sorbier, récoltées avant leur complète maturité. On les exprime fortement, on porte le suc à l'ébullition, on le filtre et on le neutralise par un lait de chaux, à la température de l'ébullition. Il se dépose du malate de calcium. On convertit ce sel en malate acide en le dissolvant dans l'eau bouillante acidulée d'acide azotique.

Le malate acide de calcium peut être purifié facilement par cristallisation. On le convertit en malate de plomb, par double décomposition, au moyen de l'acétate de plomb, et on décompose par l'hydrogène sulfuré le sel de plomb délayé dans l'eau pure.

L'acide malique se présente sous forme de petites aiguilles groupées en mamelons. Exposés à l'air, ces cristaux tombent en déliquescence.

La solution aqueuse d'acide malique offre une saveur acide franche. Lorsqu'on la conserve pendant longtemps, elle se remplit de moisissures. Elle dévie à gauche le plan de polarisation. Cependant, on connaît aussi un acide *malique inactif*, c'est-à-dire un acide qui n'est point doué du pouvoir rotatoire. (Pasteur.)

La solution d'acide malique ne trouble l'eau de chaux et l'eau de baryte ni à froid, ni à l'ébullition.

Lorsqu'on le chauffe, l'acide malique commence à perdre de l'eau vers 130°, et se convertit entre 150° et 200° en deux acides isomériques l'un avec l'autre, et qu'on désigne sous les noms d'acides maléique et fumarique.

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} = \underset{\text{Acides maléique et fumarique.}}{C^4H^4O^4} + H^2O$$

Sous l'influence de la potasse, l'acide malique se dédouble vers 150° en acide oxalique et en acide acétique.

$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^4H^6O^5} + H^2O = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + H^2$$

ACIDE TARTRIQUE

$C^4H^6O^6$

Préparation. — Cet acide important a été découvert par Scheele dans le tartre qui se dépose dans les tonneaux où l'on conserve le vin. On le retire du tartre purifié qu'on nomme crème de tartre et qui constitue le tartrate acide de potassium. On dissout ce sel dans l'eau bouillante et on y ajoute de la craie, jusqu'à cessation de l'effervescence due au dégagement du gaz carbonique. Il se forme du tartrate de calcium insoluble et il reste en solution du tartrate de potassium neutre. On recueille le tartrate de calcium sur un filtre et on précipite la liqueur filtrée par le chlorure de calcium. On obtient ainsi une nouvelle portion de tartrate de calcium insoluble qu'on réunit, après lavage, à la première. On délaye ensuite ce sel dans l'eau et on le décompose exactement par l'acide sulfurique étendu. Il se forme du sulfate de calcium qu'on sépare par le filtre. La liqueur filtrée, convenablement évaporée et abandonnée dans un endroit chaud, laisse déposer l'acide tartrique en cristaux.

Propriétés. — L'acide tartrique cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux présentent souvent des facettes hémiédriques. Ils sont inaltérables à l'air. Ils se dissolvent dans environ la moitié de leur poids d'eau froide et plus abondamment encore dans l'eau bouillante. Ils se dissolvent aussi dans l'alcool, mais non dans l'éther.

La solution aqueuse de l'acide tartrique dévie *à droite* le plan de polarisation. Elle précipite en blanc l'eau de chaux et l'eau de baryte; mais un excès d'acide redissout les précipités.

Expérience. J'ajoute à une solution de sulfate de cuivre un excès d'acide tartrique, puis je sursature la liqueur avec de la potasse caustique. Il ne se précipite point d'oxyde de cuivre, mais la liqueur, qui demeure transparente, prend une belle teinte bleu foncé : c'est ce qu'on nomme la liqueur *cupro-potassique*.

De même, du chlorure ferrique additionné d'acide tartrique n'est pas précipité par un excès de potasse caustique.

Lorsqu'on fond l'acide tartrique avec de l'hydrate de potassium, il se dédouble en acide acétique et en acide oxalique.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide acétique.}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4}$$

Action de la chaleur sur l'acide tartrique. — 1° L'acide tartrique fond entre 170° et 180°. Lorsque l'action de la chaleur n'est pas prolongée, il se convertit en un acide isomérique, qu'on a nommé *métatartrique*.

2° Lorsqu'on le maintient pendant quelque temps en fusion, il perd de l'eau et se convertit en *acide ditartrique*.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide ditartrique.}}{C^8H^{10}O^{11}} + H^2O$$

3° Lorsqu'on chauffe brusquement à feu nu pendant quatre ou cinq minutes 15 à 20 grammes d'acide tartrique, il se boursoufle et l'on obtient une masse spongieuse, jaunâtre, déliquescente, qui constitue ce qu'on nomme l'*acide tartrique anhydre*.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Anhydride tartrique.}}{C^4H^4O^5} + H^2O$$

Chauffé pendant quelque temps à 150° dans une étuve à huile, l'anhydride tartrique devient insoluble dans l'eau.

4° Lorsqu'on soumet l'acide tartrique à la distillation, en le chauffant graduellement dans une cornue jusqu'à 300°, il se convertit en deux acides pyrogénés, l'acide *pyruvique* et l'acide *pyrotartrique*.

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide pyruvique.}}{C^3H^4O^3} + CO^2 + H^2O$$

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{2C^4H^6O^6} = \underset{\text{Acide pyrotartrique.}}{C^5H^8O^4} + 3CO^2 + 2H^2O$$

On voit que ces acides, engendrés par l'action de la chaleur sur un acide organique complexe, ne diffèrent de celui-ci que

par les éléments de l'eau et de l'acide carbonique. Telle est la *loi des acides pyrogénés* établie par Pelouze.

TARTRATES

L'acide tartrique est bibasique : il renferme 2 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par une quantité équivalente de métal. On connaît des tartrates neutres et des tartrates acides.

$C^4H^4O^6.\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right.$	$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}H\\M'\end{matrix}\right.$	$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}M'\\M'\end{matrix}\right.$
Acide tartrique.	Tartrates acides.	Tartrates neutres.

On nomme *émétiques* des tartrates neutres dans lesquels 1 atome de métal est remplacé par un groupe oxygéné monoatomique, tels que l'antimonyle $(SbO)'$, le ferryle $(FeO)'$, le boryle $(BoO)'$.

$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$	$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\(SbO)'\end{matrix}\right.$	$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\(FeO)'\end{matrix}\right.$	$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}K\\(BoO)'\end{matrix}\right.$
Tartrate monopotassique.	Tartrate stibico-potassique (émétique).	Tartrate ferrico-potassique.	Tartrate borico-potassique

Tartrate monopotassique ou crème de tartre. — On prépare ce sel avec le tartre brut des tonneaux en soumettant celui-ci à plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, très-peu solubles dans l'eau.

Expérience. J'ajoute une solution concentrée d'acide tartrique à une solution saturée de chlorure de potassium : il se forme par l'agitation un précipité de tartrate monopotassique.

Tartrate double de potassium et de sodium

$$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right. + 4H^2O$$

Ce sel, qui a joui d'une si grande vogue en médecine, a été découvert, en 1672, par Seignette, pharmacien de la Rochelle. De là le nom de *sel de Seignette*. Pour le préparer, on neutralise une solution bouillante de crème de tartre par le carbonate de sodium, et on évapore. Par le refroidissement, le tartrate

double se dépose en beaux et volumineux cristaux, qui sont des prismes rhomboïdaux droits à huit pans.

TARTRATE DOUBLE D'ANTIMONYLE ET DE POTASSIUM OU ÉMÉTIQUE

$$C^4H^4O^6\left\{\begin{matrix}(SbO)'\\K\end{matrix}\right.$$

On prépare ce sel en faisant bouillir de la crème de tartre avec de l'eau et de l'oxyde d'antimoine, qui se dissout abondamment dans la liqueur. Celle-ci laisse déposer, après filtration et refroidissement, des cristaux qu'on purifie par une seconde cristallisation.

L'émétique cristallise en octaèdres à base rhombe. Ces cristaux, qui renferment 1 molécule d'eau de cristallisation, pour 2 molécules de sel, s'effleurissent à l'air sec.

Leur saveur est styptique et nauséabonde. Ils se dissolvent dans 14,5 parties d'eau froide et dans environ deux fois leur poids d'eau bouillante. Ils sont insolubles dans l'alcool.

Lorsqu'on chauffe l'émétique à 200°, il perd les éléments de l'eau et se convertit en un tartrate double d'antimoine et de potassium, dans lequel l'antimoine triatomique remplace 3 atomes d'hydrogène de l'acide tartrique.

$$\underset{\text{Tartrate double d'antimonyle et de potassium.}}{C^4H^4(SbO)'KO^6} = \underset{\text{Tartrate double d'antimoine et de potassium.}}{C^4H^2Sb'''KO^6} + H^2O$$

Chauffé au rouge dans un petit creuset couvert, l'émétique laisse un alliage de potassium et d'antimoine, disséminé dans un excès de charbon. Lorsqu'on expose cette masse à l'air humide, elle prend feu subitement et détone en lançant des étincelles.

Voici les caractères de la solution d'émétique.

L'hydrogène sulfuré y forme un précipité orangé de sulfure d'antimoine.

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique y font naître un précipité blanc de poudre d'Algaroth (p. 185), qui disparaît dans un excès d'acide.

Digitized by Google

La potasse y forme un précipité blanc d'oxyde d'antimoine, qui se dissout dans un excès d'alcali.

Une lame d'étain plongée dans une solution d'émétique en précipite de l'antimoine sous forme d'un dépôt noir.

L'émétique est un médicament très-employé. A haute dose, c'est un poison redoutable.

Le *tartrate ferrico-potassique* se prépare en dissolvant l'hydrate ferrique dans la crème de tartre. Il forme la base d'une préparation pharmaceutique très-usitée, connue sous le nom de *boules de Nancy*.

Le *tartrate borico-potassique* se forme lorsqu'on dissout l'acide borique dans une solution bouillante de crème de tartre. C'est un sel amorphe très-soluble dans l'eau.

ACIDE PARATARTRIQUE

$$C^4H^6O^6 + H^2O$$

Cet acide, qui est isomérique avec l'acide tartrique, existe dans certains tartres. Il a été découvert, en 1822, par M. Kestner et étudié par M. Pasteur.

Il cristallise en prismes dissymétriques transparents qui s'effleurissent à l'air en perdant leur eau de cristallisation. Il se dissout dans 5,7 parties d'eau à 15°. La solution ne dévie point le plan de polarisation. M. Pasteur est parvenu à le dédoubler en deux autres acides, qui sont doués l'un et l'autre du pouvoir rotatoire, mais qui l'exercent en sens inverse. L'un, qui dévie le plan de polarisation à droite, est l'acide *tartrique droit*. C'est l'acide tartrique ordinaire. L'autre, qui dévie le plan de polarisation à gauche, est l'acide *tartrique gauche*. Ces deux acides, qui sont isomériques l'un avec l'autre, reproduisent l'acide paratartrique lorsqu'on les mélange en quantités équivalentes. Chose remarquable, ce mélange de leurs solutions donne lieu à un dégagement de chaleur. (Pasteur.)

La solution d'acide paratartrique précipite les solutions de sulfate, d'azotate et de chlorure de calcium, caractère que ne présente point l'acide tartrique.

Digitized by Google

Indépendamment des acides tartrique droit, tartrique gauche, paratartrique, il existe un quatrième isomère, qui est l'acide *tartrique inactif*. Celui-ci n'exerce aucune action sur la lumière polarisée et ne peut être dédoublé en deux acides actifs.

ACIDE CITRIQUE

$C^6H^8O^7$

Cet acide, découvert par Scheele en 1784, est assez répandu dans le règne végétal. On le rencontre dans les citrons, les oranges, les limons, les groseilles, les frambroises, les cerises, etc.

Pour le préparer, on emploie avec avantage le jus de citron. On l'abandonne à lui-même jusqu'à ce qu'il commence à fermenter; on le filtre ensuite et on le sature à chaud par la craie. Après avoir lavé à l'eau bouillante le précipité de citrate calcique, on le décompose par un léger excès d'acide sulfurique étendu. La liqueur séparée du sulfate de calcium donne, après concentration, des cristaux d'acide citrique.

Cet acide forme de gros cristaux dérivés d'un prisme rhomboïdal droit. Il se dissout dans les 3/4 de son poids d'eau froide et dans la moitié de son poids d'eau bouillante.

Lorsqu'on le chauffe, il fond. A 175°, il dégage de l'eau et se convertit en un acide pyrogéné qui est identique avec l'acide *aconitique* qu'on peut extraire de l'aconit.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} = \underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} + H^2O$$

Lorsqu'on augmente la chaleur, il se dégage, indépendamment de quelques produits accessoires, du gaz carbonique, et l'on voit apparaître dans le col de la cornue des stries huileuses qui se concrètent en une masse cristalline. Ce produit est un acide qu'on désigne sous le nom d'*itaconique*. Une portion du produit distillé demeure liquide, c'est l'anhydride d'un troisième acide pyrogéné, isomérique avec le précédent et qu'on désigne sous le nom de *citraconique*.

$$\underset{\text{Acide aconitique.}}{C^6H^6O^6} = \underset{\text{Acides itaconique et citraconique.}}{C^5H^6O^4} + CO^2$$

$$\underset{\text{Acide citraconique.}}{C^5H^6O^4} = \underset{\text{Anhydride citraconique.}}{C^5H^4O^3} + H^2O$$

La potasse fondante convertit l'acide citrique en acide oxalique et en acide acétique.

$$\underset{\text{Acide citrique.}}{C^6H^8O^7} + H^2O = \underset{\text{Acide oxalique.}}{C^2H^2O^4} + \underset{\text{Acide acétique.}}{2C^2H^4O^2}$$

La solution d'acide citrique présente une forte réaction acide et une saveur acide franche. Elle ne précipite pas l'eau de chaux à froid, mais la liqueur se trouble par l'ébullition.

L'acide citrique est un acide tribasique.

ALCOOLS HEXATOMIQUES

La substance la mieux caractérisée comme alcool hexatomique (p. 475) est la mannite, matière sucrée cristallisable, qu'on a retirée de la manne. La glucose se rattache à la mannite, dont elle ne diffère que par 2 atomes d'hydrogène. Les relations qui existent entre ces deux substances peuvent être exprimées à l'aide des formules suivantes :

$$C^6H^{14}O^6 = \overset{VI}{C^6H^8}.(OH)^6$$
$$C^6H^{12}O^6 = \overset{VI}{C^6H^6}.(OH)^6$$

De fait, il résulte des expériences de M. Linnemann que diverses matières sucrées possédant la composition $C^6H^{12}O^6$ fixent directement H^2, sous l'influence de l'amalgame de sodium et de l'eau et se convertissent en mannite. Ce dernier corps et ceux qui s'y rattachent, sont caractérisés comme alcools hexatomiques par la propriété qu'ils possèdent de former des combinaisons neutres avec 6 molécules d'un acide monobasique, tel que l'acide acé-

tique. En d'autres termes, ces corps renferment 6 groupes oxhydryle ou encore 6 atomes d'hydrogène capables d'être remplacés par 6 radicaux d'acide monobasique.

MANNITE

$C^6H^{14}O^6$

Ce corps, découvert par Prout en 1806, se rencontre dans un grand nombre de végétaux. Il constitue la partie la plus abondante de la manne, substance qui découle, par incision ou naturellement, de plusieurs espèces de frênes. Pour le préparer, on dissout la manne dans l'eau distillée, dans laquelle on a battu préalablement un blanc d'œuf. On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on passe à travers une chausse de laine et on laisse refroidir. La liqueur se prend en une masse de cristaux, qu'on purifie par une nouvelle dissolution dans l'eau avec addition de charbon animal.

La mannite forme de gros prismes rhomboïdaux droits. Elle possède une saveur légèrement sucrée. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Lorsqu'on la chauffe avec une solution concentrée d'acide iodhydrique, elle subit une réduction très-remarquable, en se transformant en iodhydrate d'hexylène.

$$\underset{\text{Mannite.}}{C^6H^{14}O^6} + 11HI = \underset{\text{Iodhydrate d'hexylène.}}{C^6H^{13},HI} + 6H^2O + 5I^2$$

M. Berthelot a décrit une *mannite hexastéarique*, qui renferme $C^6H^8(C^{18}H^{17}O^2)^6$.

Mais par l'action d'un grand nombre d'acides sur la mannite, on obtient des combinaisons qui ne sont pas, à proprement parler, des éthers de la mannite, mais bien ceux d'un anhydride de ce corps, auquel M. Berthelot a donné le nom de *mannitane*.

$$\underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{14}O^6} - H^2O = \underset{\text{Mannitane.}}{C^6H^{12}O^5}$$

La mannitane est isomérique avec deux matières sucrées,

savoir : la *quercite* ou *sucre de glands*, qui a été découvert par Braconnot dans les glands et la *pinite* que M. Berthelot a extraite de la résine du pin de Californie.

MATIÈRES SUCRÉES ET AMYLACÉES

Parmi les substances les plus répandues dans le règne végétal, il faut compter les différentes espèces de sucres, l'amidon, les gommes, la matière des jeunes cellules végétales ou la cellulose.

Ces composés renferment du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, dans des proportions telles que l'oxygène suffit exactement pour former de l'eau avec l'hydrogène. Leur composition est donc exprimée par la formule générale $C^m(H^2O)^n$. Si tout l'hydrogène et tout l'oxygène étaient retirés sous forme d'eau il ne resterait que du charbon. De là le nom d'*hydrates de charbon* qu'on a quelquefois donné à tous ces corps.

Ils renferment les uns 6, les autres 12 atomes de charbon et l'on peut les rapporter à 3 types différents, qui sont la glucose, la saccharose et l'amidon.

La glucose ou sucre de raisin renferme $C^6H^{12}O^6$.

La saccharose ou sucre de canne renferme $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Parmi les sucres importants qui se rangent dans ce type nous citerons la lactose ou sucre de lait.

L'amidon ou matière amylacée, possède une composition exprimée par la formule $C^6H^{10}O^5$. Ses isomères les plus importants sont la dextrine, l'inuline, les gommes et la cellulose.

Tous ces corps exercent le pouvoir rotatoire soit à droite soit à gauche.

Ils peuvent former des combinaisons neutres avec plusieurs molécules d'acide, ce qui les caractérise comme alcools polyatomiques. (Berthelot.)

Digitized by Google

GLUCOSE

$C^6H^{12}O^6$

Ce corps important, qui forme la partie solide et cristallisable du miel, existe dans un grand nombre de fruits desséchés, à la surface desquels il forme des efflorescences blanches bien connues.

On le rencontre aussi dans l'urine des diabétiques.

On peut le former artificiellement en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur l'amidon (Kirchhoff), ou sur la cellulose. (Braconnot.)

Préparation. — Dans les arts on prépare la glucose par le procédé suivant.

On introduit dans une grande cuve en bois 6000 litres d'eau et 42 kilogrammes d'acide sulfurique. On fait arriver dans ce liquide des jets de vapeur d'eau surchauffée et lorsqu'il est en pleine ébullition on y fait couler peu à peu 2000 kilogrammes de fécule délayée dans 2000 litres d'eau tiède. Au bout de 30 à 40 minutes, la saccharification est complète. On sature alors l'acide sulfurique au moyen de la craie pulvérisée. On sépare le sulfate du calcium et, après avoir concentré le liquide dans des chaudières chauffées à la vapeur, jusqu'à ce qu'il marque 40 ou 41° Baumé, on l'abandonne à la cristallisation. Il se prend en en une masse d'un blanc jaunâtre, opaque, qui est la glucose.

Propriétés. — Ce corps cristallise en petits mamelons blancs, agglomérés en choux-fleurs. Les cristaux renferment 1 molécule d'eau de cristallisation ($C^6H^{12}O^6 + H^2O$). Ils sont inaltérables à l'air. Ils fondent au bain-marie et perdent leur eau à 100°.

La glucose se dissout dans un peu plus de son poids d'eau à 17°. Elle est 3 fois moins soluble que le sucre de canne et, pour une égale concentration, elle est trois fois moins sucrée. Elle est beaucoup moins soluble dans l'alcool que dans l'eau.

La solution de glucose dévie à droite le plan de polarisation.

Chauffée à environ 170°, elle perd de l'eau et se convertit en

une masse incolore, à peine sucrée, qui a été désignée sous le nom de *glucosane*.

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^{16}H^{12}O^{6}} = \underset{\text{Glucosane.}}{C^{6}H^{10}O^{5}} + H^{2}O$$

La glucose peut former de véritables combinaisons avec les bases. On connaît un glucosate de calcium $C^6H^{10}\overset{\prime\prime}{C}aO^6 + H^2O$. Il se précipite lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution d'hydrate de calcium dans la glucose. Ces combinaisons sont instables.

Expérience. J'ajoute de la potasse à une solution de glucose et je chauffe. La liqueur jaunit d'abord et prend rapidement une teinte brune foncée. On observe la même coloration lorsqu'on chauffe la solution de glucose avec les hydrates de baryum ou de calcium.

La glucose exerce une action réductrice sur diverses solutions métalliques.

Expérience. Je verse du sulfate de cuivre dans une solution de glucose concentrée, puis j'y ajoute de la potasse caustique. Il ne se forme point de précipité ; mais la liqueur se colore en bleu foncé. En la chauffant je vois apparaître un précipité jaune d'hydrate cuivreux.

Cette réaction, découverte par Trommer, est très-sensible, et peut servir à déceler et même à doser les plus petites quantités de glucose. On emploie pour la recherche ou le dosage de ce corps des solutions cupro-alcalines qu'on obtient en dissolvant du tartrate cuivrique dans la potasse (liqueur de Barreswil), ou en ajoutant à une solution de sulfate de cuivre du sel de Seignette (p. 507) et de la soude caustique (liqueur de Fehling).

Lorsqu'on ajoute à une solution de glucose de l'azotate de bismuth et qu'on chauffe, il se forme un précipité noir de bismuth réduit.

Une solution de glucose additionnée d'une solution de chlorure de sodium, et soumise à l'évoparation spontanée, laisse déposer des cristaux, combinaison définie des deux corps.

Digitized by Google

SUCRE ORDINAIRE OU SACCHAROSE

$C^{12}H^{22}O^{11}$

Extraction. — Le sucre, qui est très-répandu dans le règne végétal, s'extrait principalement de la canne à sucre et de la betterave. La canne fraîche renferme environ 18 pour 100 de son poids de sucre. La betterave n'en renferme qu'environ 10 pour 100. (Peligot.)

Nous devons nous borner ici à une indication sommaire des procédés qui servent à l'extraction du sucre de betteraves.

Après avoir lavé ces racines, on les réduit en pulpe, au moyen d'une râpe ou cylindre dévorateur, armé de dents et animé d'un mouvement de rotation très-rapide. On introduit ensuite la pulpe dans des sacs de laine qu'on soumet à une très-forte compression au moyen d'une presse hydraulique. Le jus de betteraves est immédiatement transvasé dans de grandes chaudières, à double fond, chauffées à la vapeur, puis additionné d'un lait de chaux. Cette opération porte le nom de *défécation*. Après avoir chauffé le liquide vers 95°, on le filtre à travers une couche de noir animal en grains (charbon d'os grossièrement pulvérisé), puis on le concentre dans des chaudières d'évaporation chauffées à la vapeur. Quand le sirop marque 25°, on le filtre de nouveau sur du noir animal et on achève la concentration dans des chaudières chauffées à la vapeur et dans lesquelles on fait le vide pendant l'évaporation. La cuite du sirop s'opère ainsi à une température qui ne dépasse pas 75° à 80°. Ces conditions assurent la beauté du produit et un bon rendement, en empêchant autant que possible la transformation du sucre en sucre incristallisable.

Lorsque le sirop marque 42 ou 43°, on le fait écouler dans un rafraîchissoir, où on l'agite jusqu'à ce qu'il laisse déposer de petits cristaux. On les distribue ensuite dans les formes, qui sont des cônes de terre cuite percés à leur sommet d'un trou que l'on tient bouché.

Ces cônes, renversés sur des pots, sont placés dans une étuve

chauffée à 25°, où la cristallisation s'opère. Lorsque que le sirop s'est solidifié dans les formes, on débouche les trous de celles-ci, et on laisse écouler dans les pots, l'eau-mère épaisse et colorée qui constitue la *mélasse*. Les pains égouttés et desséchés sont livrés au raffinage. C'est le sucre *brut* ou la *cassonade*.

Depuis quelques années, on emploie pour l'égouttage et le blanchiment des sucres bruts, un appareil qui consiste en une cage cylindrique, à parois métalliques, et à laquelle on imprime un mouvement de rotation très-rapide autour de son axe. La circonférence est percée de trous à travers lesquels s'échappe la mélasse qui est chassée par le mouvement centrifuge. Cet appareil se nomme *diable* ou *toupie*.

Raffinage des sucres bruts. — Après avoir passé les cassonades au crible on les dissout dans environ 30 pour 100 de leur poids d'eau. L'opération s'exécute dans une chaudière chauffée à la vapeur. On jette dans la solution chaude 5 pour 100 de noir animal fin, et après avoir brassé, on ajoute $\frac{1}{2}$ pour 100 de sang de bœuf. Celui-ci, en se coagulant au milieu du liquide, enveloppe toutes les particules en suspension et les réunit sous forme d'écumes, qui se séparent facilement. Lorsque le liquide s'est éclairci on le soutire et on le filtre. On le fait passer ensuite sur du noir animal en grains, qui le décolore entièrement. Pour le concentrer on le chauffe dans une chaudière où l'on fait le vide et au sortir de laquelle on porte le sirop dans une grande bassine de cuivre à double fond. On l'agite continuellement jusqu'à ce que la cristallisation commence, puis on le coule dans les formes que l'on place dans des greniers chauffés à 20°. La cristallisation étant achevée, on laisse écouler le sirop demeuré liquide.

L'égouttage terminé, on verse à la surface du sucre, dans chaque pot, une bouillie d'argile blanche. L'eau de cette bouillie pénètre lentement dans le pain de sucre, liquéfie le sirop interposé entre les cristaux et l'entraîne à la partie inférieure. Cédant son eau, la bouillie d'argile se contracte, finit par rester sous forme d'un gâteau sec, à la surface du sucre décoloré. On enlève alors l'argile et on coule dans le pain blanchi et poreux

du sirop de sucre blanc qui remplit les vides, en se solidifiant dans l'étuve.

Cette opération qui a pour but la décoloration des pains de sucre porte le nom de *terrage*. On peut d'ailleurs remplacer la bouillie d'argile par du sirop de sucre blanc, opération qu'on nomme *clairçage*.

Le sucre solidifié dans les formes est une masse cristalline, compacte, blanche, à petits grains. On peut obtenir aussi le sucre en cristaux volumineux. Pour cela on concentre le sirop à 37° Baumé et on l'expose ensuite pendant quelques jours à la chaleur d'une étuve à 30°, dans des bassines à travers lesquelles sont tendus des fils. Le sucre s'y attache en cristaux volumineux connus sous le nom de *sucre candi*.

Propriétés du sucre. — Le sucre cristallise en gros prismes rhomboïdaux obliques portant des facettes hémiédriques. Ces cristaux sont durs, anhydres, inaltérables à l'air.

Le sucre se dissout dans un $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau froide. Cette solution est épaisse et connue sous le nom de *sirop simple*. Le sucre ne se dissout ni dans l'éther ni dans l'alcool absolu froid. L'alcool absolu bouillant en dissout un peu plus d'un centième; l'alcool ordinaire en prend davantage.

La solution aqueuse du sucre dévie le plan de polarisation à droite.

Le sucre fond à 160° en un liquide épais, transparent, qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe vitreuse (sucre d'orge).

Lorsqu'on maintient longtemps le sucre à la température de 160° à 161°, il se dédouble en glucose et en lévulosane. (Gélis.)

$$\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Lévulosane.}}{C^{6}H^{10}O^{5}}$$

De 190° à 220° le sucre perd de l'eau et se convertit en une matière brune, amorphe, amère, soluble dans l'eau, qu'on désigne sous le nom de *caramel*.

Sucre interverti. — Sous l'influence des acides étendus, le sucre se convertit, lentement à froid, rapidement à l'ébullition,

Digitized by Google

en un mélange de deux sucres isomériques, et exerçant le pouvoir rotatoire en sens inverse, savoir la glucose et la *levulose*. On nomme ce mélange *sucre interverti*.

$$\underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Lévulose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La même transformation s'opère par l'action de la matière soluble contenue dans la levûre de bière (Berthelot) et aussi, d'après M. Buignet, par l'action de ferments particuliers, contenus dans la plupart des fruits sucrés.

Le sucre ne fermente qu'après avoir éprouvé, de la part du ferment, cette transformation en sucre interverti.

L'acide azotique convertit le sucre en acide saccharique et en acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré le charbonne.

Le sucre résiste mieux à l'action des alcalis que la glucose. Il forme avec eux et avec les bases en général des combinaisons définies connues sous le nom de sucrates.

Expérience. Je triture avec de l'eau, un mélange de sucre et de chaux éteinte, et je jette le tout sur un filtre. La liqueur qui passe est transparante et fortement alcaline. Si je la porte à l'ébullition, elle se prendra en une masse solide, qui va se fluidifier de nouveau par le refroidissement.

C'est une solution de sucrate de calcium.

On peut faire une expérience analogue avec une solution concentrée et bouillante d'hydrate de baryum.

Il existe une combinaison de sucre avec le chlorure de sodium. Ce sont des cristaux déliquescents qui renferment $C^{12}H^{22}O^{11}$,NaCl.

SUCRE DE LAIT OU LACTOSE

$$C^{12}H^{24}O^{12} + H^2O$$

Ce sucre est dissous dans le lait des mammifères.

On le retire du petit-lait qui reste après la fabrication du fromage. On évapore ce liquide à cristallisation.

Digitized by Google

Le sucre de lait se présente dans le commerce sous forme de morceaux cylindriques formés par une agglomération de cristaux disposés autour d'un bâtonnet servant d'axe. Ces cristaux sont incolores durs et craquent sous la dent. Ce sont des prismes rhomboïdaux droits, terminés par des pointements octaédriques. Ils renferment une molécule d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 140° environ. Ils se dissolvent dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. La solution dévie le plan de polarisation à droite.

Chauffé avec de l'acide azotique, le sucre de lait se convertit en un certain nombre d'acides, parmi lesquels on distingue un acide peu soluble dans l'eau, qu'on nomme *mucique*. Cet acide renferme $C^6H^{10}O^8$: il est isomérique avec l'*acide saccharique* qui est un autre produit d'oxydation du sucre de lait, sous l'influence de l'acide azotique. M. Liebig a signalé récemment l'acide tartique parmi les produits de cette oxydation. On y a aussi rencontré une petite quantité d'acide paratartrique. Finalement il se forme de l'acide oxalique.

Soumis à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, le sucre de lait se convertit en une matière sucrée isomérique avec la glucose et qu'on a désignée sous le nom de *galactose*.

Le sucre de lait réduit les solutions cupro-alcalines.

FERMENTATIONS

Expérience. Qu'on introduise de la levûre de bière dans une solution moyennement concentrée de glucose et qu'on expose le liquide à une température de 20 à 30°. Bientôt on verra se dégager des bulles d'un gaz incombustible et troublant l'eau de chaux. C'est du gaz carbonique.

Ce dégagement de gaz ayant cessé, on pourra recueillir une petite quantité d'alcool, en soumettant le liquide à la distillation.

Dans cette expérience la glucose disparaît : elle se dédouble en alcool et gaz carbonique. Ce dédoublement s'effectue par l'action de la levûre de bière. C'est une *fermentation*. La ma-

tière sucrée est la substance *fermentescible ;* la levûre est le *ferment.*

Le ferment est une matière organisée qui se développe et pullule pendant la fermentation aux dépens de la glucose. Celle-ci, attaquée directement par cet être qui veut vivre à ses dépens, est profondément ébranlée dans sa constitution et éprouve une décomposition complète, dont l'acide carbonique et l'alcool sont les principaux produits. Le rôle du ferment est donc actif. Cagniard Latour et Schwann l'ont soupçonné. M. Pasteur l'a démontré.

Fermentation alcoolique. — Le dédoublement de la glucose sous l'influence de la levûre de bière constitue la fermentation alcoolique.

L'équation suivante exprime ce dédoublement.

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Alcool.}}{2C^2H^6O} + 2CO^2$$

Il résulte des expériences de M. Pasteur, que 94 p. 100 seulement de la quantité de glucose décomposée éprouvent le dédoublement indiqué dans l'équation précédente. Les 6 pour 100 qui restent sont employés : 1° à la formation de petites quantités d'acide succinique et de glycérine; 2° à l'élaboration de nouveaux globules de levûre.

La levûre est formée par un amas de cellules ou de corpuscules ovoïdes de $\frac{1}{100}$ de millimètre de diamètre.

Leur paroi est une membrane élastique. Leur contenu est liquide ou granuleux. Elles renferment des matières albuminoïdes et des substances minérales.

Lorsqu'on les introduit dans un milieu qui contient les matériaux nécessaires à leur développement, elles se multiplient. M. Pasteur a fait à cet égard des expériences décisives. Il a semé quelques globules de levûre de bière dans de l'eau sucrée à laquelle il a ajouté une petite quantité d'un sel ammoniacal et de phosphates. L'eau sucrée a fermenté. Le ferment s'est multiplié par bourgeonnement et les nouvelles cellules ont absorbé l'ammoniaque et les phosphates. Elles ont emprunté au sucre les matières

nécessaires pour former la cellulose ; à l'ammoniaque, l'azote nécessaire pour l'élaboration des matières albuminoïdes.

Fermentation lactique. — Cette fermentation, dont nous avons indiqué les conditions page 495, s'accomplit sous l'influence d'un ferment particulier de nature végétale. Il est formé de petits globules ou d'articles très-courts isolés ou en amas, et beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière. C'est la levûre lactique de M. Pasteur. Elle ne manifeste son action sur la glucose ou la lactose qu'au sein d'un milieu neutre ou alcalin. De là la nécessité d'ajouter du bicarbonate de sodium ou de la craie à la liqueur (p. 496). La réaction consiste en un déboublement de la molécule de glucose.

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{Acide lactique.}}{2C^3H^6O^3}$$

Fermentation butyrique. — Elle consiste dans la transformation du lactate calcique en butyrate. Cette transformation s'accomplit avec dégagement d'hydrogène. D'après les recherches de M. Pasteur, l'agent de cette fermentation est un infusoire. Ces animalcules vivent et se développent dans des milieux privés d'oxygène libre. Telle est l'énergie de leurs fonctions respiratoires que l'oxygène libre les tue, d'après M. Pasteur. Pour respirer ils ont besoin de décomposer les corps oxygénés et de s'approprier leur oxygène.

Nous avons déjà traité de *la fermentation acétique* (p. 460). Ajoutons que sous l'influence d'un ferment particulier la glucose se convertit en mannite et en matière gommeuse très-soluble dans l'eau et qui donne à la liqueur fermentée une consistance visqueuse. C'est ce qu'on appelle la *fermentation visqueuse.*

MATIÈRE AMYLACÉE OU AMIDON

$C^6H^{10}O^5$

La matière amylacée est une substance très-répandue dans le

règne végétal. Elle abonde surtout dans les semences des légumineuses et des céréales et dans la pomme de terre.

On désigne plus spécialement sous le nom d'*amidon* la matière amylacée qui est extraite des céréales ; on nomme *fécule* celle qu'on retire des pommes de terre.

Extraction. — Pour extraire la fécule des pommes de terre on les réduit en pulpe au moyen d'une râpe et on soumet la pulpe, déposée sur un tamis, à l'action d'un filet d'eau. L'eau entraîne les globules très-ténus de la fécule, tandis que les cellules déchirées de la pomme de terre restent sur le tamis. L'eau qui passe laisse déposer la fécule qui se rassemble au fond et se tasse peu à peu de manière à former un gâteau dont on sépare l'eau surnageante par décantation.

Pour extraire l'amidon du blé, on réduit la farine en pâte et on pétrit celle-ci sous un filet d'eau : les globules d'amidon sont entraînés et il reste une masse grise, molle, élastique, qui constitue la matière azotée de la farine ou le *gluten*.

Un autre procédé, qui tend à être abandonné aujourd'hui, parce qu'il est très-insalubre, consiste à faire subir au grain grossièrement moulu une véritable putréfaction, qui a pour but de détruire le gluten. L'amidon résiste à la décomposition.

Propriétés physiques. — L'amidon est une poudre blanche formée par des globules qui présentent une structure organique. Leur grosseur et leur forme sont variables (*fig.* 100). Leur diamètre est compris entre 2 et 185 millièmes de millimètre. Ceux de la fécule sont plus gros que ceux de l'amidon du blé. Les granules de matière amylacée sont formés par des couches concentriques, d'autant plus denses qu'elles sont plus rapprochées de la circonférence. Il est facile de faire apparaître cette structure en faisant subir aux globules une désagrégation partielle à l'aide de l'eau

Fig. 100.

chaude. Celle-ci, après avoir gonflé les globules, les crève et sépare les couches désagrégées, comme le montre la figure 101.

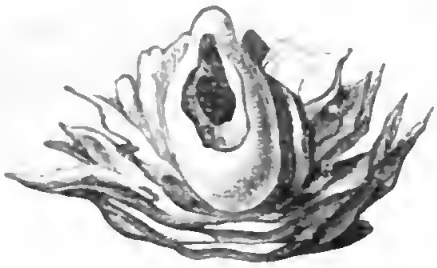


Fig. 101.

Composition et propriétés chimiques. — L'amidon est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Au contact de l'eau, chauffée à 60° ou 70°, il se gonfle considérablement sans se dissoudre. Il en résulte une masse demi-transparente, gélatineuse, qui est connue sous le nom d'*empois*. Lorsqu'on fait bouillir l'amidon avec beaucoup d'eau et qu'on jette le tout sur un filtre, il passe un liquide un peu trouble. C'est ce qu'on nomme ordinairement la *solution d'amidon*. Elle renferme en suspension quelques flocons de matière amylacée, assez ténue pour passer au travers du filtre. Elle contient une petite quantité d'amidon soluble. (Voy. plus loin.)

Expérience. Dans une solution d'amidon, je verse quelques gouttes de teinture d'iode. La liqueur prend immédiatement une belle couleur bleue.

Je chauffe à 90°. La couleur disparaît pour reparaître par le refroidissement. J'ajoute à la liqueur quelques gouttes d'une solution neutre de chlorure de calcium ; il s'en précipite des flocons bleu foncé qui constituent ce qu'on nomme *l'iodure d'amidon*. C'est de l'amidon teint par l'iode.

Métamorphoses de l'amidon. — Longtemps chauffé à 100°, l'amidon se convertit en amidon soluble et colorable en bleu par l'iode. (Maschke.)

Entre 160° et 200°, il se convertit en un corps très-soluble dans l'eau et dont la solution n'est plus colorée par l'iode. Cette solution dévie fortement à droite le plan de polarisation. De là le nom de *dextrine* qu'on a donné à ce corps, qui est isomérique avec l'amidon $C^6H^{10}O^5$.

De l'alcool ajouté à la solution de dextrine en précipite cette substance sous forme de flocons.

Lorsqu'on fait bouillir l'amidon avec de l'eau renfermant quel-

ques centièmes d'acide sulfurique, il se convertit d'abord en dextrine, puis en glucose.

On admet généralement que la dextrine, isomérique avec l'amidon, se forme par une simple transposition moléculaire et que la glucose prend naissance ensuite par la fixation de 1 molécule d'eau.

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^6H^{10}O^5} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

D'après M. Musculus, il n'en serait pas ainsi. C'est l'amidon soluble qui serait le résultat de la transformation métamérique de l'amidon, et donnerait ensuite naissance à la dextrine et à la glucose par un véritable dédoublement.

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^{18}H^{30}O^{15}} + H^2O = \underset{\text{Dextrine.}}{C^{12}H^{20}O^{10}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Par l'action prolongée de l'acide, la dextrine elle-même se convertit en glucose.

La transformation de l'amidon en dextrine et en glucose s'accomplit facilement sous l'influence d'un ferment particulier qui se développe dans les graines pendant la germination, et à laquelle on a donné le nom de *diastase*.

Lorsqu'on triture l'amidon avec une fois et demie son poids d'acide sulfurique concentré, en évitant l'élévation de la température, et qu'après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant une demi-heure, on y ajoute de l'alcool, il s'en précipite une matière soluble dans l'eau et dont la solution prend, par l'action de l'iode, une riche teinte bleue. C'est l'amidon soluble. (Béchamp.)

L'amidon se dissout en abondance dans l'acide azotique monohydraté. L'eau précipite de cette solution une matière blanche qui, après lavage et dessiccation, constitue la *xyloïdine*. Cette matière est l'amidon mononitré : elle résulte de la substitution d'un groupe AzO^2 à 1 atome d'hydrogène de l'amidon.

$$\underset{\text{Amidon.}}{C^6H^{10}O^5} + HAzO^3 = H^2O + \underset{\text{Xyloïdine.}}{C^6H^9(AzO^2)O^5}$$

La xyloïdine brûle avec déflagration lorsqu'on la chauffe à 180°.

Inuline. — $C^6H^{10}O^5$: La racine d'aunée, les bulbes de colchique, les tubercules de dahlia, les topinambours renferment des granules d'une substance analogue à l'amidon, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, et dont la solution ne bleuit pas par l'iode. C'est l'inuline. Ce corps est isomérique avec l'amidon.

GOMMES

On désigne sous le nom de *gommes* et de *mucilages* des substances très-répandues dans le règne végétal, et qui, en se dissolvant ou en se gonflant dans l'eau, lui donnent une consistance mucilagineuse. On distingue les gommes proprement dites, qui sont solubles dans l'eau, des substances mucilagineuses qui ne font que s'y gonfler. Les unes et les autres fournissent de l'acide mucique (p. 520) et de l'acide oxalique lorsqu'on les traite par l'acide azotique. La gomme fournit en même temps de l'acide tartrique.

Gomme arabique. — La gomme récoltée en Arabie est identique avec la gomme du Sénégal. Elle découle naturellement de différents acacias. Elle se dissout abondamment dans l'eau froide et est précipitée de sa solution par l'alcool. M. Fremy admet qu'elle est essentiellement formée par les sels de calcium et de potassium d'un acide qu'il a désigné sous le nom d'*acide gummique*.

Séché à 100°, ce corps possède la composition représentée par la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$. Il est très-soluble dans l'eau ; sa solution dévie le plan de polarisation à gauche.

Chauffé de 120° à 150°, il devient insoluble dans l'eau et se convertit en acide *métagummique*. D'après M. Fremy, la gomme des cerisiers et des pruniers (gomme du pays) est formée par un mélange de gummates solubles dans l'eau froide et de métagummates insolubles. Les métagummates sont insolubles dans l'eau, mais lorsqu'on les fait bouillir avec ce liquide, ils se convertissent de nouveau en gummates solubles.

Le sous-acétate de plomb forme un précipité blanc abondant dans une solution de gomme arabique.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de gomme avec de l'acide sulfurique étendu, il se forme une matière sucrée.

Gomme adragante. — Cette gomme découle d'astragales du Levant et de la Perse. La gomme de *Bassora* paraît provenir d'un espèce de cactus. L'une et l'autre renferment une matière mucilagineuse insoluble dans l'eau qui la gonfle, de manière à la transformer en une gelée transparente. C'est la *bassorine*. Avec l'acide azotique, cette matière donne beaucoup d'acide mucique. Lorsqu'on la fait bouillir avec l'acide sulfurique étendu, on la convertit aisément en glucose cristallisable.

CELLULOSE

$C^6H^{10}O^5$

On nomme ainsi la matière qui forme les parois des jeunes cellules végétales et qui se trouve déposée, à l'état de mélange avec d'autres matières, dans les cellules plus âgées, notamment dans les fibres ligneuses. La moelle de sureau, le coton, le vieux linge, le papier, constituent de la cellulose presque pure.

C'est une substance solide, blanche, diaphane, d'une densité de 1,25 à 1,45. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis étendus.

Elle se dissout dans la liqueur cupro-ammoniacale, qu'on obtient en faisant dissoudre dans une petite quantité d'ammoniaque concentrée l'hydrate ou le carbonate de cuivre, ou mieux en faisant dissoudre du cuivre métallique dans l'ammoniaque au contact de l'air. (Schweizer.)

Lorsqu'on arrose de la cellulose, de la charpie, par exemple, avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on broie le tout rapidement, on obtient une masse visqueuse, peu colorée, qui renferme, indépendamment d'une combinaison d'acide sulfurique et de cellulose (acide sulfo-ligneux), des substances résultant de la désagrégation de la cellulose. Suivant que l'action de l'acide est plus ou moins prolongée, il se forme, soit une substance

insoluble dans l'eau, colorable en bleu par l'iode et par conséquent analogue à l'amidon, soit une matière soluble analogue à la dextrine. (Béchamp). Lorsqu'on ajoute de l'eau à cette masse visqueuse et qu'on soumet le tout à une ébullition prolongée, il se forme une glucose fermentescible. (Braconnot.)

$$\underset{\text{Cellulose.}}{C^6H^{10}O^5} + H^2O = \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

Fulmicoton. — Lorsqu'on trempe, pendant une demi-minute, du coton cardé dans de l'acide azotique monohydraté, qu'on lave rapidement le produit à grande eau et qu'on le sèche à l'air, on obtient une substance possédant, à peu de chose près, l'apparence extérieure du coton, mais très-inflammable et brûlant subitement sans laisser de résidu. C'est le *fulmicoton* ou *pyroxyline* qui a été découvert par M. Schoenbein en 1847.

Dans cette préparation, on peut remplacer avantageusement l'acide azotique monohydraté par un mélange de 1 volume d'acide fumant avec 3 volumes d'acide sulfurique. La pyroxyline paraît constituer un mélange de *cellulose dinitrée* et de *cellulose trinitrée.*

$$\underset{\text{Cellulose.}}{C^6H^{10}O^6} \qquad \underset{\text{Cellulose dinitrée.}}{C^6H^8(AzO^2)^2O^5} \qquad \underset{\text{Cellulose trinitrée.}}{C^6H^7(AzO^2)^3O^5}$$

Le fulmicoton est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la solution cupro-ammoniacale. Elle est plus ou moins soluble dans un mélange d'alcool et d'éther. La solution épaisse porte le nom de *collodion* et est employée en chirurgie et en photographie.

GLUCOSIDES

On nomme ainsi des combinaisons complexes qui se dédoublent, dans diverses métamorphoses, avec fixation d'eau, en glucose et en d'autres corps, comme les éthers se dédoublent, en absorbant de l'eau, en alcools et en acides.

Cette définition rapproche les glucosides des éthers composés, rapprochement qui paraît légitime, puisqu'on sait, par les expé-

riences de M. Berthelot, que la glucose est un alcool polyatomique.

Divers principes immédiats, d'origine végétale, peuvent être rangés dans la classe des glucosides. Nous citerons particulièrement les suivants :

GLUCOSIDES.	FORMULES.	ORIGINE.
Amygdaline. . . .	$C^{20}H^{27}AzO^{11}$	amandes amères.
Salicine.	$C^{13}H^{18}O^{7}$	écorce de saule et de peuplier.
Phloridzine. . . .	$C^{21}H^{24}O^{10}$	écorce des racines d'arbres fruitiers.
Arbutine.	$C^{12}H^{16}O^{7}$	feuilles de l'*Arctostaphylos uva ursi.*
Convolvuline. . .	$C^{31}H^{50}O^{16}$	racine de jalap.
Jalappine. . . .	$C^{34}H^{56}O^{16}$	racine de jalap.
Esculine.	$C^{21}H^{24}O^{13}$	écorce de marron d'Inde.
Fraxine.	$C^{27}H^{30}O^{17}$	écorce de frêne.
Daphnine. . . .	$C^{31}H^{34}O^{19}$	*Daphne alpina, Daphne mezereum.*
Quinovine. . . .	$C^{30}H^{48}O^{8}$	écorce de *China nova.*
Tannin.	$C^{27}H^{22}O^{17}$	écorce de chêne, noix de galle, etc.

Parmi tous ces corps, nous ne décrirons que l'amygdaline, la salicine et le tannin ou acide tannique.

Amygdaline. $C^{20}H^{27}AzO^{11}$.— L'alcool extrait ce corps du tourteau d'amandes amères. Il se dépose de sa solution alcoolique en cristaux renfermant $2H^{2}O$. La solution aqueuse le laisse déposer avec 3 molécules d'eau de cristallisation.

Par l'action des acides étendus, l'amygdaline se dédouble en acide prussique, hydrure de benzoyle (essence d'amandes amères) et glucose.

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{20}H^{27}AzO^{11}} + 2H^{2}O = \underset{\text{Hydrure de benzoyle.}}{C^{7}H^{6}O} + \underset{\text{Acide cyanhydrique.}}{CAzH} + \underset{\text{Glucose.}}{2C^{6}H^{12}O^{6}}$$

Le même dédoublement s'effectue sous l'influence de l'eau et d'un ferment contenu dans les amandes amères et dans les amandes douces, et qu'on désigne sous le nom d'*émulsine* ou de *synaptase*. C'est une matière azotée, soluble dans l'eau. Elle n'agit sur l'amygdaline qu'en présence de l'eau.

Salicine. $C^{13}H^{18}O^{7}$. — Pour préparer ce corps, on épuise l'écorce de saule par l'eau bouillante, et après avoir concentré les liqueurs, on les fait digérer avec de la litharge. On filtre et on

évapore en consistance sirupeuse. La salicine se dépose au bout de quelques jours.

Elle se présente sous forme de petites lamelles ou aiguilles brillantes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Sous l'influence d'une solution d'émulsine (ferment azoté des amandes), la salicine se dédouble en un corps neutre, la saligénine, et en glucose. (Piria.)

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{13}H^{18}O^{7}} + H^{2}O = \underset{\text{Saligénine.}}{C^{7}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{6}H^{12}O^{6}}$$

Par l'action d'un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, la salicine donne de l'acide carbonique, de l'acide formique et une essence oxygénée, l'hydrure de salicyle $C^{7}H^{6}O^{2}$. (Piria.)

Tannin ou **acide tannique**. — On désigne sous le nom de tannins ou d'acides tanniques des composés très-répandus dans le règne végétal, légèrement acides et qui sont caractérisés par deux propriétés importantes, savoir de précipiter les solutions de gélatine et des matières albuminoïdes, et de produire dans les sels ferriques une coloration d'un noir bleuâtre ou verdâtre. La plus importante de ces combinaisons, le tannin de l'écorce de chêne ou acide quercitannique est une glucoside. Sous l'influence des acides étendus, il se dédouble en acide gallique et en glucose.

On rencontre le tannin de l'écorce de chêne, dans le sumac et, en grande quantité, dans la noix de galle, excroissance que développe la piqûre d'un insecte sur les feuilles et les branches du *Quercus infectoria*.

Pour le préparer, on introduit la noix de galle concassée en poudre grossière, dans une allonge dont l'extrémité est bouchée avec une mèche de coton, et on place l'allonge sur une carafe. Dans cet appareil de *déplacement*, l'on épuise la noix de galle avec de l'éther ordinaire du commerce.

La liqueur éthérée colorée en jaune brun se rassemble dans la carafe et se sépare du jour au lendemain en deux, quelquefois

Digitized by Google

trois couches. La couche inférieure est une couche aqueuse et très-concentrée de tannin. On la sépare et on la dessèche dans une étuve. Il reste de l'acide tannique sous forme d'une masse légère boursouflée, offrant une teinte jaunâtre.

Le tannin est une substance solide, amorphe, inodore, doué d'une saveur fortement astringente. Il est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther pur.

Au contact de l'air, la solution aqueuse d'acide tannique absorbe de l'oxygène, dégage l'acide carbonique et laisse déposer de l'acide gallique. Cette transformation s'accomplit plus rapidement lorsqu'on fait bouillir le tannin du chêne avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu.

$$\underset{\text{Acide tannique.}}{C^{27}H^{22}O^{17}} + 4H^2O = \underset{\text{Acide gallique.}}{3C^7H^6O^5} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^{12}O^6}$$

La solution d'acide tannique produit dans les sels ferriques un précipité noir bleuâtre qui constitue l'encre.

COMBINAISONS AROMATIQUES

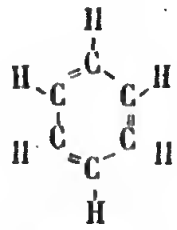
Les corps que nous avons étudiés jusqu'à présent sont riches en atomes d'hydrogène. La plupart en sont saturés ou dérivent au moins de composés qui le sont. Les carbures d'hydrogène C^nH^{2n+2}, les alcools $C^nH^{2n+2}O$, les acides gras $C^nH^{2n}O^2$, sont, dans ce genre de composés, les plus riches en hydrogène qu'on connaisse : ils appartiennent, comme on dit, à la *série grasse*. Mais il existe d'autres composés, qui possèdent comme les précédents le caractère d'hydrocarbures, d'alcools, d'acides et dans lesquels le rapport entre les atomes de charbon et d'hydrogène n'est plus le même. Ces derniers y diminuent par rapport aux autres. On comprendra ces relations en jetant les yeux sur les formules suivantes.

$C^{10}H^{22}$	hydrure de décyle.	$C^{10}H^{22}O$	hydrate de décyle.
$C^{10}H^{20}$	décylène.	$C^{10}H^{20}O$	camphre de menthe.
$C^{10}H^{18}$	menthène.	$C^{10}H^{18}O$	camphre Bornéo.
$C^{10}H^{16}$	térébenthène.	$C^{10}H^{16}O$	camphre ordinaire.
$C^{10}H^{14}$	cumène.	$C^{10}H^{14}O$	camphre de thym.
$C^{10}H^{8}$	naphtaline.	$C^{10}H^{12}O$	cuminol.

Un très-grand nombre de ces corps, non saturés d'hydrogène, appartiennent ou se rattachent à ces substances aromatiques qu'on désigne sous le nom d'essences ou d'huiles essentielles. De là le nom de *combinaisons aromatiques* qu'on a donné à l'ensemble de ces corps peu riches en hydrogène.

Parmi les hydrogènes carbonés qui font partie de la série aromatique, le plus intéressant est la benzine, qu'on retire aujourd'hui en quantités immenses du goudron de houille. Ce corps est aussi important par les applications qu'il a reçues dans les arts, que par les considérations théoriques qui s'y rattachent. M. Kekulé en a fait le pivot de la série aromatique. Cette série ne comprendrait, dans un sens restreint que les dérivés de la benzine. En un mot, ce corps formerait le noyau de tous les composés aromatiques.

M. Kekulé admet que les 6 atomes de carbone de la benzine forment une chaîne fermée, chacun d'eux étant rivé à ses voisins d'un côté par une, de l'autre par deux atomicités. Un atome d'hydrogène est en rapport avec chacun des atomes de carbone.



Benzine [1].

Les composés aromatiques les plus divers dérivent par substitution de la molécule de benzine ainsi constituée.

1° Qu'un atome d'hydrogène soit remplacé par du chlore ou du

[1] Dans cette formule, les traits d'union marquent l'échange d'une atomicité, les doubles traits d'union l'échange de 2 atomicités, entre les atomes de carbone voisins.

brome, il en résultera de la benzine monochlorée ou monobromée, qu'on nomme aussi chlorure ou bromure de phényle.

C^6H^6	C^6H^5Cl	C^6H^5Br
Benzine.	Chlorure de phényle.	Bromure de phényle.

2° Qu'un atome d'hydrogène soit remplacé par de l'oxhydryle (OH), il en résultera du phénol ou hydrate de phényle. La substitution de deux groupes OH à deux atomes d'hydrogène donnera lieu à de l'oxyphénol.

C^6H^6	$C^6H^5.OH$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$
Benzine.	Phénol.	Oxyphénol.

3° La substitution du groupe $(AzH^2)'$ à un atome d'hydrogène de la benzine donne naissance à la phénylamine ou aniline.

C^6H^6	$C^6H^5(AzH^2)$
Benzine.	Phénylamine.

4° Qu'on remplace dans la benzine un ou plusieurs atomes d'hydrogène par autant de groupes méthyliques CH^3, on formera les homologues supérieurs de la benzine, savoir :

$$C^6H^6 \quad C^6H^6 \quad \text{benzine.}$$
$$C^7H^8 = C^6H^5(CH^3) \quad \text{toluène.}$$
$$C^8H^{10} = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \quad \text{xylène.}$$
$$C^9H^{12} = C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right. \quad \text{cumène.}$$

Un atome d'éthyle peut remplacer un atome d'hydrogène de la benzine. Il en résulte de l'éthylbenzine qui est isomérique avec la diméthylbenzine (xylène).

$C^6H^5(C^2H^5)$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$
Éthylbenzine.	Diméthylbenzine.

Ces groupes alcooliques qui sont ainsi substitués à l'hydrogène de la benzine constituent, suivant l'expression de M. Kekulé, des *chaînes latérales* qui sont greffées pour ainsi dire sur la chaîne principale.

5° Dans les homologues de la benzine, les substitutions de

Cl, Br, OH, AzH^2, CH^3 à H, peuvent se faire soit dans la chaîne principale, soit dans la chaîne latérale : il en résulte des composés qui sont isomériques les uns avec les autres,

$C^6H^5\text{-}CH^3$	$C^6H^5\text{-}CH^2Cl$	$C^6H^4Cl\text{-}CH^3$
Toluène.	Chlorure de toluényle	Toluène chloré.

Les *phénols* résultent de la substitution de (OH) à un atome d'hydrogène de la chaîne principale. Que cette substitution se fasse dans une chaîne latérale, il en résultera un alcool isomérique avec le phénol correspondant.

$C^6H^5\text{-}CH^3$	$C^6H^5\text{-}CH^2(OH)$	$C^6H^4(OH)\text{-}CH^3$
Toluène.	Alcool benzoïque.	Crésylol ou phénol crésylique.

6° A l'alcool benzoïque et à ses analogues correspondent des acides, qui en dérivent par la substitution de O à H^2, dans la chaîne latérale $CH^2.OH$.

$C^6H^5\text{-}CH^3$	$C^6H^5\text{-}CO.OH$	
Toluène.	Acide benzoïque.	
$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CH^3\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Xylène.	Acide toluïque.	Acide phtalique.

Nous devons nous borner à ces courtes indications pour faire comprendre le principe de la théorie de M. Kekulé qui embrasse un nombre considérable de combinaisons. Ce sont là les composés aromatiques dans le cas restreint du mot. Avant de les faire connaître, nous placerons ici une courte description de l'essence de térébenthine et de quelques corps qui s'y rattachent.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE ET ISOMÈRES

On connaît un très-grand nombre de carbures d'hydrogène qui possèdent la composition $C^{10}H^{16}$. Les uns sont des produits naturels qui constituent, en totalité ou en partie, les nombreuses *huiles essentielles*. D'autres sont des produits de l'art.

Parmi les premiers nous citerons les essences de térébenthine, de citron, d'oranges, de bergamotte, de néroli ou de fleurs

d'oranger, de genièvre, de sabine, de lavande, de cubèbe, de copahu, d'élémi, de poivre, de girofle, etc.

Ces essences sont liquides. Quelques-unes d'entre elles sont mélangées avec des corps oxygénés solides qui s'y déposent à la longue, et qu'on désignait autrefois sous le nom de *stéaroptènes*. On les obtient en distillant avec de l'eau les produits végétaux qui les renferment. Bien que le point d'ébullition de ces essences soit compris entre 150 et 200°, elles passent à la distillation avec les vapeurs aqueuses qui les entraînent et se rassemblent sous forme d'une couche oléagineuse à la surface de l'eau condensée.

Parmi ces huiles essentielles dont la composition est représentée par la formule $C^{10}H^{16}$, la plus importante est l'essence de térébenthine, qu'on obtient en distillant avec de l'eau la térébenthine du commerce. La térébenthine est un mélange de résine et d'essence qui s'écoule d'incisions qu'on pratique aux troncs d'arbres appartenant aux genres *Pinus*, *Abies*, *Picea*, *Larix*.

Térébenthène. — La térébenthine de Bordeaux, qui provient du *Pinus maritima*, fournit par la distillation avec de l'eau une huile essentielle qui bout à 161° et qui dévie le plan de polarisation à gauche.

Australène. — L'essence de térébenthine anglaise, qui provient du *Pinus australis*, possède le même point d'ébullition que la précédente, mais dévie le plan de polarisation à droite. (Berthelot.)

Expérience. Je verse une petite quantité d'essence de térébenthine dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. Au moment où il y tombe, l'hydrocarbure s'enflamme.

Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps à lui-même un mélange d'alcool, d'acide azotique et d'essence de térébenthine, celle-ci fixe 3 molécules d'eau et se convertit en un corps solide et cristallisé $C^{10}H^{20}O^2 + H^2O$, qu'on a désigné sous le nom d'*hydrate de terpine*.

Lorsqu'on mélange l'essence de térébenthine avec $\frac{1}{20}$ de son poids d'acide sulfurique concentré et qu'on agite le mélange, elle se convertit en un carbure isomérique, le *térébène*, qui bout

à 156°, et en un carbure polymérique, le *colophène* ou *ditérébène* $C^{20}H^{32}$, qui bout entre 310 et 315°. (H. Deville).

Les hydracides se combinent avec l'essence de térébenthine. On connaît trois combinaisons de térébenthène et d'acide chlorhydrique. Un chlorhydrate solide, $C^{10}H^{16},HCl$, se dépose à l'état de cristaux lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans de l'essence de térébenthine refroidie. C'est ce qu'on nomme le *camphre artificiel*.

Les cristaux se déposent au milieu d'un liquide coloré et très-acide qui renferme une combinaison liquide de térébenthène et d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on abandonne l'essence de térébenthine pendant un mois avec de l'acide chlorhydrique très-concentré, il se forme une combinaison $C^{10}H^{16},2HCl$. Ce corps est solide. Il est identique ou isomérique avec le camphre artificiel d'essence de citron, qu'on obtient en dirigeant du gaz chlorhydrique dans de l'essence de citron.

CAMPHRE ORDINAIRE OU CAMPHRE DES LAURINÉES

$C^{10}H^{16}O$

Le camphre existe dans tous les organes du *Laurus Camphora*, arbre de la Chine, du Japon et des îles de la Sonde. Lorsqu'on distille avec de l'eau le bois, préalablement divisé en éclats, le camphre passe et vient se condenser dans de la paille de riz dont on remplit le chapiteau des alambics où l'opération s'exécute. Le produit, ainsi récolté sous forme de petits cristaux, est soumis à un raffinage qui consiste à le sublimer dans des matras de verre chauffés sur un bain de sable.

Le camphre est une matière cristalline demi-transparente. Son odeur est forte et aromatique, sa saveur chaude, amère et brûlante. Il fond à 175° et bout sans altération à 204°. A la température ordinaire, il possède une tension de vapeur suffisante pour qu'il se sublime spontanément dans les vases où on le conserve.

Le camphre est presque insoluble dans l'eau. Projeté en menus fragments à la surface de ce liquide, il y exécute des mouve-

ments giratoires. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à droite.

Le camphre paraît jouer le rôle d'une aldéhyde.

Chauffé pendant longtemps avec une solution alcoolique de potasse, il se dédouble en un acide et en un alcool qui est le bornéol ou camphre de Bornéo. (Berthelot.)

$$\underset{\text{Camphre.}}{2C^{10}H^{16}O} + KHO = \underset{\text{Camphate de potassium.}}{C^{10}H^{15}KO^2} + \underset{\text{Bornéol.}}{C^{10}H^{18}O}$$

Lorsqu'on dirige la vapeur du camphre sur de la chaux sodée, chauffée vers 300°, on obtient le sel de sodium de *l'acide camphoïque*. (Delalande.)

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + NaHO = \underset{\text{Campholate de sodium.}}{C^{10}H^{17}NaO^2}$$

Enfin, lorsqu'on soumet le camphre à l'ébullition avec de l'acide azotique, il s'oxyde et se convertit en acide camphorique.

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{10}H^{16}O} + O^5 = \underset{\text{Acide camphorique.}}{C^{10}H^{16}O^4}$$

CAMPHRE DE BORNÉO OU BORNÉOL

$C^{10}H^{18}O$

Ce camphre s'extrait du *Dryobalanops aromatica*, arbre qui croît dans les îles de la Sonde. M. Berthelot l'a obtenu en faisant réagir la potasse alcoolique sur le camphre ordinaire (p. 536). Le bornéol se présente en petits cristaux incolores, transparents, friables. Son odeur rappelle à la fois celle du camphre ordinaire et celle du poivre. Sa saveur est brûlante. Il fond à 198°. Il bout à 212°. Il dévie le plan de polarisation à droite. Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

BENZINE

C^6H^6

Ce corps important a été découvert en 1825 par Faraday.

Digitized by Google

Mitscherlich l'a obtenu en chauffant l'acide benzoïque avec un excès de chaux.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} = CO^2 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

On le retire aujourd'hui en quantités immenses du goudron de houille qu'on soumet à la distillation. Les produits les plus volatils renferment de la benzine qu'on purifie par la distillation fractionnée. Ce qui passe au-dessous de 85° est principalement de la benzine. Celle-ci cristallise lorsqu'on refroidit à — 5° le liquide qui a passé entre 80 et 85°. On recueille les cristaux et on les sépare par expression des produits demeurés liquides. Fondus, ils représentent la benzine pure.

Récemment, M. Berthelot a formé de la benzine en exposant l'acétylène à une température voisine du rouge sombre.

$$\underset{\text{Acétylène.}}{3C^2H^2} = \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

La benzine est un liquide incolore, fortement réfringent. A 0°, elle se prend en cristaux qui fondent à 5°,5. Elle bout à 82°. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Elle est inflammable et brûle avec une flamme brillante et fuligineuse.

Soumise à l'action d'un excès de chlore au soleil, elle peut absorber 6 atomes de chlore, de manière à former un chlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$, cristallisable en lames brillantes. Un autre produit de l'action du chlore sur la benzine est la benzine monochlorée C^6H^5Cl, liquide bouillant de 135 à 137°.

Expérience. Je verse, par petites fractions, de la benzine dans de l'acide nitrique monohydraté, et j'ajoute ensuite de l'eau au mélange. Il s'en sépare un liquide oléagineux, jaune, qui constitue la *nitrobenzine*.

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6} + HAzO^3 = H^2O + \underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5(AzO^2)}$$

C'est de la benzine dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe $(AzO^2)'$.

Le nitrobenzine est un liquide jaunâtre, doué d'une odeur prononcée d'amandes amères. Elle bout de 219° à 222°. Sous l'influence d'agents réducteurs, tels que l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, l'étain et l'acide chlorhydrique, la limaille de fer et l'acide acétique, la nitrobenzine se convertit en aniline.

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^6H^5(AzO^2)} + 3H^2 = 2H^2O + \underset{\text{Aniline.}}{C^6H^5.AzH^2}$$

PHÉNOL OU HYDRATE DE PHÉNYLE

C^6H^6O

Ce corps est à la benzine ce que l'esprit-de-bois est au gaz des marais.

CH^4 Gaz des marais.	CH^4O Hydrate de méthyle.
C^6H^6 Benzine.	C^6H^6O Hydrate de phényle.

Il a été découvert dans le goudron de houille par Runge, qui l'avait nommé *acide carbolique*. Laurent a démontré qu'il joue le rôle d'un alcool. De fait, il offre des points de ressemblance avec les alcools monoatomiques. Il s'en écarte par son caractère acide qui lui a fait donner quelquefois le nom d'*acide phénique*.

L'industrie le retire en grandes quantités du goudron de houille.

Le phénol est solide. Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 35°. Il possède une odeur particulière et une saveur âcre et brûlante. Il bout à 186°. Il est peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'acide acétique concentré. Il possède des propriétés antiseptiques.

Le phénol, bien que neutre au papier de tournesol, forme avec les alcalis des combinaisons définies. Lorsqu'on y ajoute une solution très-concentrée de potasse, on obtient une masse cristalline qui constitue le phénate de potassium, $C^6H^5.OK$.

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de phényle identique avec la benzine chlorée (p. 538).

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + PhCl^5 = \underset{\text{Chlorure de phényle.}}{C^6H^5Cl} + PhOCl^3 + HCl$$

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique concentré, il se convertit en *acide trinitrophénique*.

$$\underset{\text{Acide phénique.}}{C^6H^5.OH} + 3HAzO^3 = 3H^2O + \underset{\text{Acide trinitrophénique.}}{C^6H^2(AzO^2)^3.OH}$$

Ce corps, connu depuis longtemps, est généralement désigné sous le nom d'*acide picrique*. Il se dépose de l'eau bouillante sous forme de lames cristallines, d'un jaune citron, peu solubles dans l'eau froide. Sa saveur est très-amère. Il forme avec les bases des sels cristallisables, colorés en jaune, et qui détonent avec violence lorsqu'on les chauffe.

ANILINE OU PHÉNYLAMINE

C^6H^7Az

L'aniline, signalée par Unverdorben parmi les produits de la distillation de l'indigo, retirée du goudron de houille par Runge, est préparée aujourd'hui artificiellement, d'après un procédé découvert par M. Zinin. Ce procédé consiste à convertir la benzine en nitrobenzine, et à soumettre ce corps à l'action d'agents réducteurs (p. 539).

Pour faire cette réduction, on emploie avec avantage le fer et l'acide acétique.

L'aniline est un liquide incolore, mobile, fortement réfringent, doué d'une odeur particulière désagréable et d'une saveur âcre et brûlante. Elle est un peu plus dense que l'eau. Son point d'ébullition est situé à 184°,8. Exposée à l'air, elle brunit et finit par se résinifier.

L'aniline est presque insoluble dans l'eau. Elle se mêle, en toutes proportions, avec l'alcool, l'éther, les huiles grasses, les huiles volatiles.

Elle ne bleuit pas le papier de tournesol rouge. Elle possède néanmoins le caractère d'un alcaloïde, car elle forme avec les acides des sels bien définis.

Expériences. 1° Qu'on ajoute à de l'aniline un azotate et de l'acide sulfurique, il va se produire une coloration rouge.

Digitized by Google

2° Qu'on verse quelques gouttes d'aniline dans un excès d'acide sulfurique et qu'on ajoute au liquide une très-petite quantité de bichromate de potassium : il se développe aussitôt une magnifique coloration bleue qui passe au violet par l'addition de l'eau.

3° Une solution de chlorure de chaux ajoutée à de l'aniline développe une belle coloration violette.

Ces réactions ont été mises à profit dans l'industrie pour la préparation de matières colorantes d'une richesse et d'une pureté incomparables. La plus importante de ces matières est la *rosaniline* ou *fuchsine*.

Les sels d'aniline peuvent perdre, par l'action de la chaleur, les éléments de l'eau pour former des composés analogues aux acides et que Gerhardt a désignés sous le nom d'*anilides*. Qu'on chauffe de l'oxalate d'aniline, il se formera de l'oxanilide qui n'est autre chose que de l'oxamide, dans laquelle 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 2 groupes phéniques (C^6H^5).

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^6H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2$$

Oxamide. Phényloxamide (oxanilide).

TOLUÈNE ET DÉRIVÉS

Les corps que nous allons étudier maintenant se rattachent à un hydrocarbure qui est l'homologue de la benzine, savoir, le *toluène*. Ce corps existe dans le goudron de houille et peut en être séparé, comme la benzine, par distillation fractionnée. Le toluène bout à 111°. C'est du *méthyle-phényle*, et on a pu le former par synthèse en chauffant avec du sodium un mélange de benzine monobromée et d'iodure de méthyle. (Fittig et Tollens.)

$$\underset{\text{Benzine monobromée.}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Iodure de méthyle.}}{CH^3I} + 2Na = NaI + NaBr + \underset{\text{Méthyle-phényle (toluène).}}{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\right\}}$$

Au toluène se rattachent les corps suivants :

C^6H^5	$C^6H^4(OH)$	C^6H^5	C^6H^5	C^6H^5	$C^6H^4(OH)$	$C^6H^4(OH)$
CH^3	CH^3	$CH^2(OH)$	CHO	$CO.OH$	CHO	$CO.OH$
Toluène.	Crésylol.	Alcool benzylique.	Aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères).	Acide benzoïque.	Hydrure de salicyle.	Acide salicylique.

Le *crésylol* est l'homologue du phénol.

C^6H^6O phénol.
C^7H^8O crésylol.

Il existe à l'état de mélange avec le phénol dans la créosote du commerce.

Son isomère, l'*alcool benzylique* C^7H^8O, se forme par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'essence d'amandes amères. (Cannizzaro.)

$$\underset{\text{Essence d'amandes amères.}}{2C^7H^6O} + KHO = \underset{\text{Benzoate de potassium.}}{C^7H^5KO^2} + \underset{\text{Alcool benzylique.}}{C^7H^8O}$$

Il existe entre l'alcool benzylique, l'essence d'amandes amères et l'acide benzoïque les mêmes relations qu'entre l'alcool, l'aldéhyde et l'acide acétique.

C^2H^6O	alcool.	C^7H^8O	alcool benzylique.
C^2H^4O	aldéhyde.	C^7H^6O	aldéhyde benzoïque (essence d'amandes amères).
$C^2H^4O^2$	acide acétique.	$C^7H^6O^2$	acide benzoïque.

ALDÉHYDE BENZOÏQUE

C^7H^6O

Ce corps existe dans l'huile essentielle d'amandes amères où il est mélangé avec de l'acide cyanhydrique, formé comme lui par l'action de l'eau et de l'émulsine sur l'amygdaline (p. 529).

L'aldéhyde benzoïque ou hydrure de benzoyle est un liquide incolore fortement réfringent, doué d'une odeur agréable et d'une saveur mordicante et aromatique. Elle bout à 179°,5.

Lorsqu'on dirige sa vapeur à travers un tube de porcelaine

rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, l'aldéhyde benzoïque se dédouble en oxyde de carbone et en benzine.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} = CO + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Exposée à l'air et à la lumière, elle absorbe de l'oxygène et se convertit en acide benzoïque.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^6O} + O = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2}$$

Le chlore ou le brome convertissent l'aldéhyde benzoïque en chlorure ou en bromure de benzoyle.

$$\underset{\text{Aldéhyde benzoïque.}}{C^7H^5O,H} + Cl^2 = HCl + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl}$$

Cette réaction a fait envisager l'aldéhyde benzoïque comme l'hydrure du radical benzoyle (C^7H^5O).

Chlorure de benzoyle. — Ce corps se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzoïque ou sur un benzoate sec. C'est un liquide incolore, fortement réfringent, doué d'une odeur particulière irritante. L'eau le décompose en acide benzoïque et en acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl} + H^2O = \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^5O.OH} + HCl$$

Sous l'influence de l'ammoniaque, il se convertit en benzamide.

$$\underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl} + AzH^5 = \underset{\text{Benzamide.}}{C^7H^5O.AzH^2} + HCl$$

ACIDE BENZOÏQUE

$C^7H^6O^2$

On peut retirer cet acide du benjoin. Pour cela on place cette résine dans une terrine plate sur laquelle on tend une feuille de papier à filtrer qu'on colle sur les bords (*fig.* 102).

Digitized by Google

Ce diaphragme sert de base à un cône en carton, dont l'ouverture est fixée aux bords de la terrine. On place celle-ci sur une plaque de tôle recouverte d'un peu de sable et on l'expose, pendant trois ou quatre heures, à un feu de charbon modéré. Au bout de ce temps on laisse refroidir et l'on trouve, soit sur le diaphragme, soit sur la paroi du cône, l'acide benzoïque sous la forme de flocons cristallins, légers et brillants.

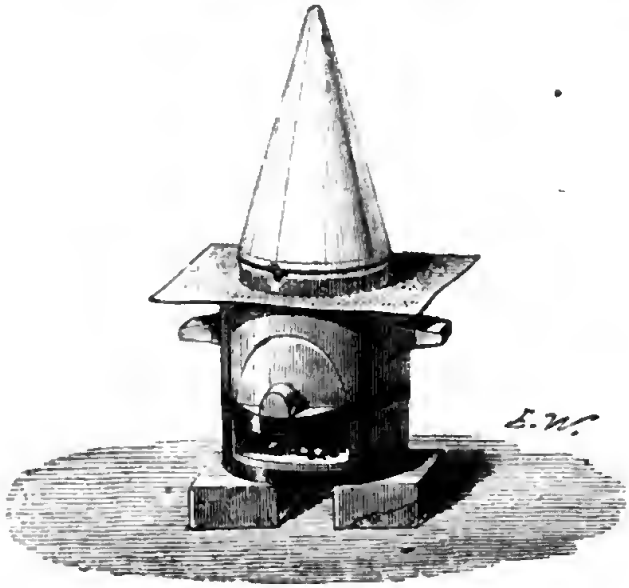


Fig. 102.

On peut aussi faire digérer le benjoin en poudre avec un lait de chaux, ajouter de l'eau, au bout de vingt-quatre heures porter à l'ébullition, et filtrer. L'acide chlorhydrique précipite l'acide benzoïque de la liqueur filtrée qui renferme du benzoate calcique.

En Allemagne, on prépare de grandes quantités d'acide benzoïque en faisant bouillir l'urine concentrée des chevaux et des vaches avec de l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque cristallise par le refroidissement. On le purifie par sublimation.

On l'obtient ainsi en aiguilles ou en lames minces et brillantes. Son odeur est aromatique : sa saveur faiblement acide. Il fond à 121°. Il bout à 250°.

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement.

Lorsqu'on dirige sa vapeur sur la pierre ponce chauffée au rouge dans un tube de porcelaine, il se dédouble en acide carbonique et en benzine.

Digitized by Google

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2} = CO^2 + \underset{\text{Benzine.}}{C^6H^6}$$

Chauffé avec du perchlorure de phosphore, il donne du chlorure de benzoyle.

$$\underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^5O.OH} + PhCl^5 = \underset{\text{Oxychlorure de phosphore.}}{PhOCl^3} + HCl + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl}$$

ACIDE HIPPURIQUE

$C^9H^9AzO^3$

Parmi les dérivés benzoïques, un des plus importants est l'acide hippurique. Ses relations avec la série benzoïque sont dévoilées par le dédoublement que lui fait éprouver l'acide chlorhydrique bouillant, en acide benzoïque et en glycocolle (p. 495).

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^9H^9AzO^3} + H^2O = \underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Acide benzoïque.}}{C^7H^6O^2}$$

M. Dessaignes est parvenu à faire la synthèse de l'acide hippurique en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la combinaison zincique du glycocolle :

$$\underset{\text{Glycocolle.}}{C^2H^5AzO^2} + \underset{\text{Chlorure de benzoyle.}}{C^7H^5O.Cl} = \underset{\text{Acide hippurique.}}{C^2H^4(C^7H^5O)AzO^2} + HCl$$

On retire l'acide hippurique de l'urine de cheval ou de vache, en mêlant cette urine avec 2 à 3 fois son volume d'acide chlorhydrique concentré. L'acide hippurique s'en dépose en cristaux colorés.

Convenablement purifié, il cristallise en longs prismes incolores, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, il se décompose et donne un sublimé d'acide benzoïque.

HYDRURE DE SALICYLE

$C^7H^6O^2$

Ce corps, qui est isomérique avec l'acide benzoïque, existe tout

formé dans l'huile essentielle de reine des prés (*Spiræa ulmaria*). Piria l'a obtenu en oxydant la salicine par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (p. 529).

C'est un liquide incolore fortement réfringent. Il bout à 196°,5. Sa densité à 13°,5 est égale à 1,173. Son odeur est agréable, sa saveur brûlante. Il est assez soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il possède une réaction acide. Il colore le perchlorure de fer en violet. Les réactifs oxydants le convertissent en acide salicylique.

$$C^7H^6O^2 + O = C^7H^6O^3$$

Soumis à l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau il fixe H^2 et se convertit en *saligénine*.

$$\underset{\text{Hydrure de salicyle.}}{C^7H^6O^2} + H^2 = \underset{\text{Saligénine.}}{C^7H^8O^2}$$

Ce dernier corps se forme, d'après Piria, par le dédoublement de la salicine sous l'influence des ferments et des acides.

ACIDE SALICYLIQUE

$C^7H^6O^3$

Ce corps a été découvert par Piria qui l'a obtenu en 1839 en fondant l'hydrure de salicyle avec de la potasse caustique.

$$\underset{\text{Hydrure de salicyle.}}{C^7H^6O^2} + KHO = \underset{\text{Salicylate de potassium.}}{C^7H^5KO^3} + H^2$$

L'essence de reine des prés le renferme tout formé en même temps que l'hydrure de salicyle. L'huile essentielle de *Gaultheria procumbens* est l'acide méthylsalicylique (Cahours), c'est-à-dire de l'acide salicylique dont un atome d'hydrogène a été remplacé par du méthyle.

MM. Kolbe et Lautemann ont formé l'acide salicylique par synthèse, en dirigeant un courant de gaz carbonique à travers du

Digitized by Google

phénol dans lequel ils faisaient dissoudre en même temps du sodium. Il s'est formé du salicylate de sodium.

$$\underset{\text{Phénol.}}{C^6H^5.OH} + CO.O = \underset{\text{Acide salicylique.}}{C^6H^4(OH)\atop CO.OH}$$

L'acide salicylique cristallise de sa solution alcoolique en gros prismes quadrilatères. Il se dépose de l'eau en longues aiguilles. Il fond à 159°. Distillé rapidement avec de la pierre ponce, il se dédouble en gaz carbonique et en phénol.

$$C^7H^6O^3 = CO^2 + C^6H^6O$$

L'acide salicylique est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau le dissout à peine à froid, assez abondamment à l'ébullition. Sa solution aqueuse colore les sels ferriques en violet foncé.

ACIDE GALLIQUE

$C^7H^6O^5$

Cet acide offre des relations étroites avec l'acide salicylique. C'est de l'acide dioxysalicylique. M. Lautemann l'a obtenu en traitant l'acide diiodosalicylique par les alcalis.

$$\underset{\text{Acide diiodosalicylique.}}{C^7H^4I^2O^3} + 2KHO = 2KI + \underset{\text{Acide gallique.}}{C^7H^4(HO)^2O^3}$$

Nous savons d'ailleurs que l'acide gallique est un produit de dédoublement de l'acide tannique (p. 531). Pour le préparer on expose à l'air des noix de galle, grossièrement pulvérisées et humectées, en ayant soin de renouveler l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Au bout de deux à trois mois on sépare de la masse, par une forte compression, un liquide noir, et on épuise le résidu solide par l'eau bouillante. L'acide gallique cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée. On le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

L'acide gallique forme de longues aiguilles soyeuses, qui ren-

ferment une molécule d'eau de cristallisation. Il est sans odeur. Sa saveur est astringente et légèrement acide. Chauffé à 100°, il perd son eau de cristallisation. A une température plus élevée, il perd du gaz carbonique et se convertit en un corps qui se sublime en lamelles d'un blanc éclatant. C'est l'acide pyrogallique qu'on emploie en photographie.

$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^7H^6O^5} = CO^2 + \underset{\text{Acide pyrogallique.}}{C^6H^6O^5}$$

L'acide gallique se dissout dans 100 parties d'eau froide, dans 3 parties d'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. Sa solution, exposée au contact de l'air absorbe peu à peu l'oxygène ; en même temps elle se colore et dégage du gaz carbonique.

Expérience. Dans une éprouvette remplie de mercure et purgée de bulles d'air, je fais passer d'abord une solution récemment bouillie d'acide gallique, puis de l'eau de baryte privée d'air. Il se forme un précipité blanc, qui passe immédiatement au bleu si je fais passer quelques bulles d'oxygène. Ce changement de couleur est l'indice d'une oxydation, favorisée, dans ce cas, par la présence de l'alcali.

ALCALOÏDES

On désigne sous ce nom des combinaisons azotées capables de s'unir aux acides à la façon de l'ammoniaque, et de former avec eux des combinaisons définies qui constituent de véritables sels. Nous savons qu'un très-grand nombre de ces combinaisons ont pu être formées artificiellement et se rattachent directement à l'ammoniaque par la substitution de radicaux organiques à l'hydrogène de ce corps. Ce sont les ammoniaques composées (p. 449). La constitution de ces corps est parfaitement connue. Il n'en est pas ainsi des alcaloïdes naturels que l'on a découverts dans un grand nombre de plantes ou de produits végétaux et qui

constituent souvent les principes actifs auxquels ces produits doivent leurs propriétés médicinales. Par analogie, on peut supposer que ces corps se rattachent à l'ammoniaque, comme les ammoniaques composées.

Sertürner reconnut en 1806 la nature basique d'un des principes cristallisables de l'opium. Sa découverte demeura inaperçue jusqu'en 1817, où il fit paraître un travail sur la morphine. Parmi les découvertes les plus importantes, dans cet ordre de composés, il faut citer celles de la strychnine, de la brucine et surtout de la quinine que l'on doit à MM. Pelletier et Caventou.

Tous les alcaloïdes renferment de l'azote. On les a partagés en deux classes qui comprennent : la première, les bases liquides et volatiles, la seconde, les solides. Celles-ci renferment ordinairement de l'oxygène. Les autres n'en contiennent point. Voici une propriété caractéristique des alcaloïdes, qui marque leur analogie avec l'ammoniaque. Leurs chlorhydrates forment avec le chlorure de platine des sels doubles qui sont tantôt insolubles dans l'eau, tantôt solubles et cristallisables.

Expérience. Dans une solution de chlorhydrate de quinine, je verse une solution de chlorure platinique. Il se forme immédiatement un précipité jaune, combinaison de chlorure platinique et de chlorhydrate de quinine qu'on appelle quelquefois chloroplatinate de quinine.

CONICINE

$C^8H^{15}Az$

On nomme ainsi l'alcaloïde liquide et volatil qu'on peut retirer de la grande ciguë (*Conium maculatum*). Pour cela on distille avec de la soude caustique les fruits de la ciguë, après les avoir écrasés. Le liquide qu'on recueille dans le récipient est alcalin. On le neutralise par l'acide sulfurique étendu, on évapore en consistance sirupeuse et on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther, qui dissout le sulfate de conicine et laisse du sulfate d'ammoniaque. Après avoir chassé l'éther et

l'alcool, on distille le sulfate de conicine avec une solution concentrée de soude. La conicine passe avec une certaine quantité d'eau qu'elle surnage. On la sépare et, après l'avoir déshydratée sur quelques fragments de potasse caustique, on la rectifie dans le vide.

La conicine est un liquide oléagineux, limpide, doué d'une odeur pénétrante, nauséabonde, rappelant celle de la ciguë. Elle bout à 212°. Elle est peu soluble dans l'eau et s'y dissout plus à froid qu'à chaud, de telle sorte qu'une solution saturée à froid se trouble lorsqu'on la chauffe. La conicine est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle possède une forte réaction alcaline. Elle ramène vivement au bleu le papier de tournesol rouge. Elle précipite un grand nombre d'oxydes métalliques de leurs dissolutions. Au contact de l'air elle brunit et se résinifie.

La conicine est souvent mélangée de méthylconicine qui dérive de la conicine par la substitution d'un groupe méthylique à un atome d'hydrogène. (Planta et Kekulé.)

M. Wertheim a retiré des fleurs et des fruits de la grande ciguë un alcaloïde solide, qui a été nommé *conhydrine* $C^8H^{17}AzO$, et qui renferme les éléments de la conicine plus 1 molécule d'eau.

NICOTINE

$C^{10}H^{14}Az^2$

Cet alcaloïde existe dans le tabac. Pour l'en retirer on épuise le tabac par l'eau bouillante et on évapore la liqueur au bain-marie, en consistance sirupeuse ; on mêle l'extrait encore chaud avec le double de son volume d'alcool ; on laisse reposer et l'on sépare le liquide alcoolique de la couche inférieure, très-épaisse, qui renferme beaucoup de malate de calcium. On distille l'alcool, on reprend le résidu par l'alcool concentré, et on chasse la plus grande partie de celui-ci. On ajoute ensuite à l'extrait alcoolique de la potasse caustique et on agite avec de l'éther. qui dissout la nicotine mise en liberté. A la solution éthérée on ajoute quelques grammes d'acide oxalique. Il se forme bientôt un dépôt sirupeux qui renferme de l'oxalate de nicotine.

On décompose ce sel par la potasse et on reprend par l'éther la nicotine mise en liberté. L'éther ayant été chassé au bain-marie, on distille la nicotine dans un courant de gaz hydrogène en recueillant ce qui passe au-dessus de 180°. (Schlœsing.)

Propriétés. — La nicotine est un liquide incolore, doué d'une odeur vireuse, pénétrante. Elle dévie le plan de polarisation à gauche. Elle bout entre 240 et 250°, non sans éprouver une décomposition partielle. A 100° elle émet des vapeurs blanches. A la température ordinaire, elle en émet assez pour qu'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique s'entoure de vapeurs blanches à une petite distance de la nicotine.

La nicotine se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle possède une forte réaction alcaline. Elle neutralise parfaitement les acides, et précipite les oxydes métalliques de leur solution. Elle est un des poisons les plus terribles que l'on connaisse.

ALCALOÏDES DE L'OPIUM

L'opium est le suc épaissi des capsules du pavot blanc (*Papaver somniferum*). On l'obtient en incisant ces capsules de la base au sommet. Il en sort un suc laiteux qui se dessèche en larmes du jour au lendemain. On enlève celles-ci, on les réunit et on les façonne en pains de diverses formes.

L'opium renferme un certain nombre d'alcaloïdes qui y sont combinés à divers acides. Le plus important de ces derniers est l'acide *méconique* dont la composition est exprimée par la formule $C^7H^4O^7$. L'opium renferme en outre une matière gommeuse, soluble dans l'eau, et une matière résineuse, brune, insoluble, qui reste dans le marc, lorsqu'on épuise l'opium par l'eau. La solution aqueuse est colorée en brun. Parmi les alcaloïdes de l'opium, nous ne décrirons ici que la morphine, la codéine et la narcotine.

MORPHINE

$C^{17}H^{19}AzO^3 + H^2O$

Préparation. — 1° On coupe l'opium par tranches et on l'épuise par l'eau. On évapore la solution en consistance sirupeuse et on mêle l'extrait encore chaud avec un excès de carbonate de sodium pulvérisé. Au bout de vingt-quatre heures on recueille le précipité et on l'épuise par l'acide acétique très-chaud qui dissout la morphine et laisse la narcotine. On filtre, on décolore la solution par le charbon animal, puis on la sursature par l'ammoniaque. La morphine se précipite. On la purifie par cristallisation dans l'alcool. (Merck.)

2° On épuise par l'eau froide 1 kilogramme d'opium; on ajoute à la liqueur 100 grammes de marbre porphyrisé et on l'évapore en consistance sirupeuse à la température de 65 à 75°. Après le refroidissement on reprend la masse par 3 litres d'eau qui laisse du méconate de calcium qu'on sépare par le filtre. Après avoir réduit la liqueur par l'évaporation au quart de son volume, on y ajoute pendant qu'elle est encore chaude 50 grammes de chlorure de calcium, dissous dans 100 grammes d'eau et 8 grammes d'acide chlorhydrique.

On abandonne ce mélange à lui-même. Au bout de quinze jours il est pris en une masse de cristaux, imprégnés d'une eau-mère colorée. Après avoir exprimé le dépôt dans un linge on le dissout dans l'eau bouillante, avec addition de charbon animal, puis on filtre. Par le refroidissement, la liqueur se prend en une masse cristalline, mélange de chlorhydrate de morphine et de chlorhydrate de codéine. Après les avoir exprimés, on dissout ces cristaux dans l'eau, on ajoute de l'ammoniaque qui précipite la plus grande partie de la morphine, tandis que la codéine reste en dissolution. On recueille le dépôt sur un filtre, et on le redissout dans l'alcool bouillant. La morphine cristallise par le refroidissement. (Robertson et Gregory.)

Propriétés. — Elle affecte la forme de petits prismes

rhomboïdaux droits, incolores, doués d'une saveur amère. Elle est à peine soluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool. Elle est insoluble dans l'éther. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche. Les cristaux renferment une molécule d'eau qu'ils perdent à 100°.

Expériences. 1° J'ajoute quelques gouttes d'une solution d'acide iodique à une solution alcoolique de morphine : la liqueur se colore immédiatement en brun et en jaune par l'iode mis en liberté.

L'acide iodique exerce donc sur la morphine une action réductrice.

2° A une solution de chlorure ferrique, j'ajoute une petite quantité de morphine en poudre : la liqueur se colore immédiatement en bleu.

3° J'arrose quelques cristaux de morphine avec de l'acide azotique ordinaire : ils prennent immédiatement une couleur rouge orangé, qu'ils communiquent à l'acide.

Ces deux dernières réactions sont caractéristiques.

Chlorhydrate de morphine. — Ce sel dont nous avons indiqué la préparation, cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans 1 partie d'eau bouillante, dans 16 à 20 parties d'eau froide, et très-soluble dans l'alcool.

Ces cristaux renferment $C^{17}H^{19}AzO^{3},HCl + 3H^{2}O$.

Le chlorhydrate de morphine est très-employé en médecine.

CODÉINE

$$C^{18}H^{21}AzO^{3} + H^{2}O$$

On retire la codéine des eaux-mères ammoniacales qui ont laissé déposer la morphine, dans la préparation de ce corps par le procédé de Robertson et de Gregory (p. 552). Pour cela on concentre ces eaux-mères et on y ajoute de la potasse qui précipite la codéine. On la recueille, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, on décolore la solution du chlorhydrate par le charbon animal, et on précipite de nouveau la codéine par la potasse. Enfin, on dissout le précipité dans l'éther ordinaire du com-

merce, qui laisse déposer la codéine, par l'évaporation spontanée, en volumineux cristaux.

Ces cristaux sont des prismes rhomboïdaux droits et renferment une molécule d'eau. L'éther anhydre laisse déposer des cristaux anhydres qui sont des octaèdres à base rectangulaire.

La codéine se dissout dans 80 parties d'eau à 15°. Elle est plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent aisément. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Expérience. Je verse de l'eau bromée sur de la codéine en poudre fine. Celle-ci se dissout d'abord et se convertit en bromhydrate de *codéine monobromée.* En continuant à ajouter de l'eau bromée, je vois se former un précipité jaune qui est un bromhydrate de *codéine tribromée,* c'est-à-dire d'une codéine dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par 3 atomes de brome.

NARCOTINE

$C^{22}H^{23}AzO^{7}$

On peut retirer la narcotine du marc d'opium qu'on a épuisé par l'eau. On le traite par l'acide chlorhydrique ; on filtre et on précipite la solution par le carbonate sodique. On reprend le précipité par l'alcool, on décolore la solution alcoolique par le charbon animal et on la filtre bouillante. La narcotine cristallise par le refroidissement.

Elle forme des prismes brillants et incolores, qui appartiennent au type du prisme rhomboïdal droit. Elle est insoluble dans l'eau froide et exige pour se dissoudre 60 parties d'alcool absolu froid et 12 parties d'alcool absolu bouillant. Elle est soluble dans l'éther et se distingue par ce caractère de la morphine. Ses solutions alcoolique et éthérée, possèdent une saveur amère et dévient le plan de polarisation à gauche.

Expérience. Je dépose quelques cristaux de narcotine dans un verre de montre et je les arrose avec de l'acide sulfurique contenant quelques traces d'acide azotique : il se produit aussitôt une coloration rouge de sang intense.

Sous l'influence de certains réactifs oxydants, la narcotine se dédouble en un nouvel alcaloïde, la *cotarnine*, et en un acide qu'on a nommé *opianique*. (Wöhler.)

$$\underset{\text{Narcotine.}}{C^{22}H^{23}AzO^{7}} + O = \underset{\text{Acide opianique.}}{C^{10}H^{10}O^{5}} + \underset{\text{Cotarnine.}}{C^{12}H^{13}AzO^{5}}$$

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS

Les différentes écorces de quinquina doivent leurs propriétés fébrifuges à plusieurs alcaloïdes dont les principaux, la *quinine* et la *cinchonine*, ont été découverts par MM. Pelletier et Caventou en 1820. On a isolé depuis la *quinidine* et la *cinchonidine* isomériques, la première avec la quinine, la seconde avec la cinchonine. Tous ces alcaloïdes cristallisent. Lorsqu'on chauffe leurs sulfates avec de l'acide sulfurique on les convertit en deux nouveaux isomères auxquels M. Pasteur a donné les noms de *quinicine* et de *cinchonicine*.

Ces derniers ne cristallisent point.

On connaît donc les 6 alcaloïdes suivants :

Cinchonine, cinchonidine, cinchonicine.	$C^{20}H^{24}Az^{2}O$
Quinine, quinidine, quinicine.	$C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$

Ces alcaloïdes sont unis dans les quinquinas à un acide parfaitement défini, cristallisable et dont la composition est exprimée par la formule $C^{7}H^{12}O^{6}$. C'est l'acide quinique. On rencontre aussi dans ces écorces fébrifuges une matière analogue au tannin et qu'on a désignée sous le nom d'*acide quinotannique*.

QUININE

$C^{20}H^{24}Az^{2}O^{2}$

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une solution de sulfate de quinine, on obtient un précipité blanc qui est la quinine. Ce précipité, abandonné à lui-même et humecté de temps en temps avec de l'eau, devient cristallin en se combinant avec une molécule d'eau.

Digitized by Google

La quinine est fort amère, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et dans le chloroforme. Sa solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Sulfate de quinine. — $2C^{20}H^{24}Az^2O^2,H^2SO^4$. — Pour préparer ce sel dont on fait un si grand usage en médecine, comme fébrifuge, on fait bouillir l'écorce du quinquina jaune (*Cinchona Calisaya*) ou du quinquina rouge (*Cinchona succirubra*) avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique ou chlorhydrique. On ajoute à la décoction un lait de chaux par petites portions et en léger excès. On précipite ainsi, non-seulement la quinine et la cinchonine, mais encore la matière colorante (rouge cinchonique) qui forme une combinaison insoluble avec la chaux. Ce dépôt quino-calcaire renferme en même temps l'excès de chaux et du sulfate calcique dans le cas où l'on a employé l'acide sulfurique. On le recueille sur une toile, on le laisse égoutter, on l'exprime, et on le fait sécher. On l'épuise ensuite par l'alcool bouillant qui en extrait les alcaloïdes.

La solution alcoolique concentrée par distillation laisse déposer des cristaux de cinchonine, dans le cas où l'on a traité une écorce riche en cinchonine. Les eaux-mères retiennent la quinine. On les neutralise par l'acide sulfurique, puis on chasse l'alcool. Le sulfate de quinine se prend en masse par le refroidissement. On le purifie en le dissolvant de nouveau dans l'eau bouillante, et en ajoutant du charbon animal.

On a proposé de remplacer l'alcool, dans l'extraction du dépôt quino-calcaire, par des huiles fixes ou volatiles qui dissolvent la quinine. On emploie surtout avec avantage des pétroles ou des huiles lourdes provenant de la distillation du goudron.

Le sulfate de quinine se présente sous forme d'aiguilles minces longues, légères, légèrement flexibles. Sa saveur est très-amère. Il est peu soluble dans l'eau froide.

Expérience. Je délaye du sulfate de quinine dans l'eau froide et j'ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Aussitôt le sulfate de quinine se dissout et la liqueur transparente, laisse apercevoir des reflets bleus.

Le sulfate de quinine, qui est un sel basique, bien qu'il soit

neutre au papier de tournesol, se convertit dans cette circonstance en un sel neutre $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, H^2SO^4, qui offre une réaction acide et qu'on nomme ordinairement *sulfate de quinine acide*. Comme le sulfate de quinine ordinaire, ce sel, qui est acide au tournesol, cristallise avec 7 molécules d'eau.

Expérience. A une solution de sulfate de quinine, j'ajoute un excès d'eau de chlore, et je sursature ensuite la liqueur avec de l'ammoniaque. Il apparaît alors une belle coloration verte.

Cette réaction est caractéristique de la quinine.

CINCHONINE

$C^{20}H^{24}Az^2O$

La cinchonine s'obtient comme produit accessoire de la préparation de la quinine. Elle se dépose du sein de sa solution alcoolique sous forme de prismes quadrilatères, brillants et incolores. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans le chloroforme. Elle est presque insoluble dans l'éther, propriété qui la distingue de la quinine. Sa solution alcoolique dévie le plan de polarisation à droite.

La cinchonine possède une saveur amère. Elle fond à 170°. Lorsqu'on la chauffe avec précaution au fond d'un tube bouché, elle se sublime, en partie, sous forme de cristaux très-déliés et très-légers.

STRYCHNINE ET BRUCINE

MM. Pelletier et Caventou ont découvert ces deux alcaloïdes dans divers produits végétaux provenant de plantes appartenant au genre *Strychnos*, telles que la noix vomique (semences du *Strychnos nux vomica*), l'écorce de fausse angustire, qui provient du même strychnos, la fève de Saint-Ignace (semences du *Strychnos Ignatii*) etc. Ces alcaloïdes auxquels on a ajouté dans ces derniers temps l'*igasurine* (Desnoix), paraissent être combinés, dans les strychnos, avec un acide peu connu que MM. Pelletier et Caventou ont nommé *igasurique*.

Strychnine. — $C^{21}H^{22}Az^2O^2$. — On la retire de la noix vo-

mique par un procédé analogue à celui qui sert à l'extraction de la quinine. La strychnine brute qui se dépose en cristaux de la solution alcoolique est toujours mélangée de brucine. Pour séparer les deux alcaloïdes, on les convertit en azotates qu'on fait cristalliser. L'azotate de strychnine, moins soluble que celui de brucine, se dépose en aiguilles. La solution concentrée laisse déposer plus tard des cristaux plus volumineux d'azotate de brucine. Pour isoler l'un et l'autre alcaloïde, on décompose l'azotate correspondant par l'ammoniaque, et on dissout l'alcaloïde précipité dans l'alcool bouillant qui l'abandonne en cristaux par le refroidissement.

La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle, quelquefois en prismes quadrilatères, terminés par des pyramides à quatre faces. Elle est incolore et sans odeur, mais d'une amertume excessive. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'éther et se dissout à peine dans l'alcool absolu. Elle se dissout aisément dans l'alcool ordinaire, dans le chloroforme et dans les huiles volatiles. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

La strychnine est un des poisons les plus terribles que l'on connaisse. Elle provoque, à très-petite dose, de violents accès de tétanos.

Brucine $C^{25}H^{26}Az^2O^4 + 4H^2O$. — La brucine, que l'on sépare de la strychnine par le procédé que nous avons indiqué, cristallise, par l'évaporation lente de sa solution dans l'alcool faible, en prismes rhomboïdaux obliques, souvent assez volumineux. Les cristaux qui renferment 4 molécules d'eau s'effleurissent rapidement à l'air. Presque insoluble dans l'eau, la brucine se dissout aisément dans l'alcool, très-peu dans l'éther. La solution alcoolique dévie le plan de polarisation à gauche.

Expérience. J'arrose de la brucine avec de l'acide azotique. Elle se colore immédiatement en rouge de sang et laisse dégager, à une douce chaleur, du gaz carbonique et des vapeurs qui renferment de l'azotite de méthyle. (Strecker.)

Digitized by Google

MATIÈRES ALBUMINOÏDES

On nomme ainsi des substances organiques complexes, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, auxquels s'associe souvent une petite proportion de soufre, et qui se rapprochent par leur composition et par leurs propriétés de cette matière coagulable qui existe dans le blanc d'œuf et dans le sérum du sang, et qu'on a désignée sous le nom d'*albumine*.

Les productions épidermiques et les substances insolubles qui se convertissent en gélatine ou en chondrine par l'ébullition se distinguent de l'albumine et de ses congénères par leur composition. Elles renferment moins de carbone et plus d'azote. Aussi a-t-on partagé les matières azotées neutres de l'économie en deux grandes classes, les matières albuminoïdes proprement dites, et les matières qui se rapprochent par leur composition de la substance insoluble qui forme le cartilage des os, et qui donne la gélatine par l'action de l'eau bouillante.

Les corps les plus importants qui forment le groupe des matières albuminoïdes sont les suivants :

Albumine. . . Matière azotée coagulable par la chaleur, existant dans beaucoup de liquides de l'économie, particulièrement dans le blanc d'œuf et dans le sérum du sang.
Fibrine. . . . Matière azotée qui se dépose à l'état solide, pendant la coagulation du sang.
Caséine. . . . Matière azotée existant dans le lait, considérée comme identique avec l'albuminate sodique.
Globuline. . . Matière albuminoïde des globules du sang.
Vitelline. . . Matière albuminoïde du jaune d'œuf.
Hémoglobine. . Matière cristallisable contenue dans les globules du sang.

Parmi les substances cartilagineuses et gélatineuses nous citerons :

L'osséine ou collagène, qui forme le cartilage des os et qui donne la *gélatine* par l'ébullition avec l'eau.
Le chondrogène, qui forme le cartilage des fausses côtes et qui donne la *chondrine* par l'ébullition avec l'eau.
La kératine, ou matière de la corne.
L'élastine, ou matière du tissu élastique.
La fibroïne, ou matière des vers à soie, etc.

Les substances appartenant à ces deux groupes possèdent la composition élémentaire suivante :

	SUBSTANCES APPARTENANT AU PREMIER GROUPE.	SUBSTANCES APPARTENANT AU SECOND GROUPE.
Carbone. . . .	53,5.	50,0
Hydrogène. .	6,9.	6,6
Azote.	15,6.	16,8
Oxygène. . . .	23 à 22,0.	26,6
Soufre. . . .	1,5 à 2,0	»
	100,0	100,0

Pour la plupart des matières albuminoïdes, on connaît deux modifications, une soluble et une insoluble. Ainsi la chaleur, les acides convertissent l'albumine soluble en albumine insoluble, et celle-ci semble présenter à l'état de coagulation la même composition qu'à l'état soluble.

Les matières albuminoïdes insolubles, telles que l'albumine cuite, la globuline coagulée, la fibrine, la caséine, se dissolvent à l'aide d'une douce chaleur dans la potasse caustique à laquelle elles cèdent une portion du soufre qu'elles renferment. La liqueur alcaline, sursaturée par l'acide acétique, laisse précipiter, sous forme de flocons, la matière qui y était dissoute.

Les solutions concentrées et bouillantes des alcalis décomposent toutes les matières albuminoïdes. Les principaux produits de cette décomposition sont l'acide carbonique, l'acide formique, le *glycocolle* (p. 495) et son homologue, la *leucine* $C^5H^{13}AzO^2$, ainsi qu'une substance azotée qu'on a désignée sous le nom de *tyrosine* et qui renferme $C^9H^{11}AzO^3$.

La leucine et la tyrosine prennent aussi naissance lorsqu'on soumet les matières albuminoïdes à une longue ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

L'acide chlorhydrique concentré dissout les matières albuminoïdes insolubles, et la solution se colore en bleu violacé, surtout au contact de l'air. (Caventou.)

Mises en contact avec de l'eau renfermant 1 à 2 millièmes d'acide chlorhydrique, les matières albuminoïdes insolubles se

Digitized by Google

gonflent et finissent par former une gelée transparente qui se dissout partiellement dans l'eau.

Sous l'influence d'oxydants énergiques, tels que l'acide chromique, le mélange de peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, les matières albuminoïdes donnent divers produits d'oxydation et de dédoublement, parmi lesquels nous signalerons particulièrement : 1° les acides volatils de la série $C^nH^{2n}O^2$, depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque inclusivement; 2° les aldéhydes correspondantes ; 3° les nitriles (éthers cyanhydriques), parmi lesquels on a signalé l'acétonitrile (cyanure de méthyle), le propionitrile (cyanure d'éthyle) et le valéronitrile (cyanure de butyle); 4° l'acide benzoïque et l'aldéhyde benzoïque.

Albumine. — On connaît deux modifications de l'albumine, une soluble et une insoluble.

L'albumine soluble existe en dissolution dans le sérum du sang, dans le blanc d'œuf et dans d'autres humeurs de l'économie animale. Chauffés vers 70°, les liquides albumineux se coagulent tantôt en flocons, tantôt en une masse blanche, suivant l'état de concentration de la liqueur : l'albumine qu'ils renferment passe à l'état de modification insoluble.

La solution d'albumine est précipitée par les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, métaphosphorique. Les acides phosphorique ordinaire, acétique, lactique, ne la précipitent point.

Un grand nombre de sels précipitent la solution d'albumine. Il en est ainsi du sulfate de cuivre, de l'acétate et du sous-acétate de plomb, du sublimé corrosif, de l'azotate d'argent.

L'albumine insoluble se dissout dans les alcalis ou les carbonates alcalins de manière à former des albuminates. Les solutions de celles-ci sont précipitées par tous les acides, même par l'acide acétique.

Incinérée, l'albumine soluble ou insoluble laisse toujours un résidu de phosphate calcique dont il est impossible de la débarrasser.

Fibrine. — Lorsque le sang récemment tiré de la veine est abandonné à lui-même, il se coagule spontanément au bout de

quelques minutes, et se partage en un liquide jaunâtre qu'on nomme *sérum*, et en un coagulum rouge qui est le *caillot*. Le caillot renferme les globules du sang, emprisonnés dans une matière albuminoïde insoluble. Cette matière est la fibrine. On admet aujourd'hui qu'elle se forme pendant la coagulation, aux dépens d'une matière albuminoïde soluble qui est contenue dans le plasma du sang et qu'on a nommée *fibrinogène*. Quoi qu'il en soit, on peut obtenir la fibrine sous forme de masses fibreuses, lorsqu'on bat le sang frais. Il ne se coagule pas dans ce cas, mais l'élément coagulable s'attache en flocons rouges à la baguette avec laquelle on agite le sang. En lavant ces flocons à grande eau, on les débarrasse des globules rouges qui y adhèrent, et les obtient sous forme de masses blanches ou grisâtres élastiques, d'apparence fibreuse. Cette matière est entièrement insoluble dans l'eau pure. Elle se dissout dans les lessives légèrement alcalines, et même, à l'aide d'une douce chaleur, dans les solutions de certains sels présentant une légère réaction alcaline. Elle décompose le peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau.

Abandonnée à elle-même pendant les chaleurs de l'été, elle se putréfie très-rapidement et se convertit en un liquide noirâtre, qui renferme de l'albumine. Il se forme en même temps de la leucine et des acides butyrique et valérique.

Caséine. — Lorsqu'on ajoute à du lait un acide quelconque, il s'y forme immédiatement un coagulum épais qui est dû à de la caséine. L'acide lactique qui se développe dans le lait, par la fermentation du sucre de lait (p. 522), produit lui-même cette précipitation. On dit alors que le lait se caille. Le précipité est formé par une matière albuminoïde à laquelle on a donné le nom de caséine et qui paraît identique avec l'albumine coagulée.

Elle se dissout dans les liqueurs alcalines et même dans certains sels alcalins tels que le carbonate et le phosphate de soude. C'est dans cet état qu'elle est contenue dans le lait qui est alcalin à l'état frais. Cette solution d'albuminate alcalin à laquelle on donne le nom de caséine soluble, est précipitée en flocons par acide acétique qui s'empare de l'alcali. Elle est coagulée aussi

par un ferment qu'on rencontre dans le suc gastrique, et qu'on désigne sous le nom de *pepsine*. Ce ferment existe dans la *présure* qu'on prépare avec le quatrième estomac des veaux, et, dont on se sert pour cailler le lait écrémé, en vue de la préparation du fromage. La caséine plus ou moins altérée par la putréfaction forme, en effet, la base du fromage de différentes espèces.

GÉLATINE

Les os renferment une matière cartilagineuse qu'on peut isoler, en épuisant par l'acide chlorhydrique les sels minéraux qu'ils renferment, c'est-à-dire le phosphate et le carbonate calciques. Il reste une matière demi-transparente, élastique, qui présente la forme de l'os lui-même. Cette matière, qu'on a nommée *osséine* ou *collagène*, est insoluble dans l'eau froide, mais par une longue ébullition, ou plus rapidement par la digestion avec de l'eau chauffée à quelques degrés au-dessus de 100°, elle se dissout et forme une solution qui se prend par le refroidissement en une gelée transparente. Le corps qui résulte de cette transformation se dissout en petite quantité dans l'eau froide, mais en abondance dans l'eau bouillante, et ces solutions faites à chaud se prennent en gelée par le refroidissement. De là le nom de gélatine.

D'autres tissus de l'économie animale possèdent la propriété de se convertir en gélatine par l'ébullition avec l'eau. Il en est ainsi du tissu cellulaire, de la peau, des écailles et de la vessie natatoire des poissons. La vessie natatoire des esturgeons qui arrive dans le commerce sous le nom de colle de poisson fournit par l'ébullition avec l'eau une gélatine très-pure.

Les matières qui se convertissent en gélatine possèdent la même composition que la gélatine elle-même. On ne connait donc rien de précis sur le changement que l'eau bouillante leur fait éprouver.

La gélatine sèche se présente sous forme de plaques transparentes, sonores, jaunâtres, ou plus ou moins colorées en brun, suivant leur épaisseur et leur pureté.

La solution aqueuse est précipitée par l'alcool en flocons blancs. Les acides ne la précipitent point, à l'exception de l'acide tannique qui y forme un coagulum épais, combinaison de tannin et de gélatine. Une semblable combinaison existe dans le cuir que l'on fabrique en laissant en contact les peaux vertes ou fraîches, préalablement gonflées, avec le tan, c'est-à-dire avec de l'écorce de chêne grossièrement pulvérisée, qui renferme, comme on sait, de l'acide tannique.

Lorsqu'on ajoute une solution de chlore à une solution de gélatine, il se forme un trouble blanc, qui se convertit, en présence d'un excès de chlore, en un précipité blanc floconneux. Les solutions de gélatine sont précipitées par le chlorure de platine et par le sublimé corrosif, mais non par l'alun, les sels de plomb, de cuivre, d'argent, etc. Soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, la gélatine se convertit en leucine et en une substance que Braconnot a nommée sucre de gélatine, et qui est le glycocolle.

Chondrine. — Les cartilages des fausses côtes, soumises à une ébullition très-prolongée avec de l'eau, se dissolvent en formant une liqueur qui se prend en gelée par le refroidissement. Cette matière gélatineuse est la chondrine. Elle se distingue de la gélatine par la propriété que possède sa solution aqueuse de donner des précipités avec tous les acides, et avec un très-grand nombre de sels métalliques. L'alun y forme un précipité floconneux abondant.

Les substances que nous venons de décrire très-sommairement et d'autres qui font partie des humeurs et des tissus de l'économie animale, subissent dans l'organisme des transformations diverses. Elles tirent leur origine du règne végétal, qui seul peut élaborer des matières aussi complexes. Avec les aliments elles passent dans l'organisme des animaux qui les assimilent, et ce travail d'assimilation ne fait éprouver à ces matières azotées que des modifications peu profondes. Mais une fois fixées dans les tissus, elles n'y demeurent point indéfiniment, car tout

change et se renouvelle incessamment dans l'économie. Devenues impropres à la vie, elles disparaissent à leur tour, emportées par ce grand mouvement d'oxydation qui fait de l'économie un foyer permanent de combustion lente. Une partie notable de l'oxygène qui arrive dans les poumons, à chaque inspiration, pénètre dans le sang, se convertit en gaz carbonique, et ce gaz, revenu au poumon dans le sang veineux, est exhalé dans chaque expiration. L'air expiré en renferme de 4 à 5 pour 100.

Le gaz carbonique emporte la plus grande partie du charbon qui entrait dans la composition des corps organiques brûlés, dans les phénomènes de la respiration. L'hydrogène de ces corps est éliminé sous forme d'eau. Mais que devient leur azote? Chez l'homme et chez un grand nombre d'animaux supérieurs, l'azote est éliminé par l'urée que renferment les urines. Telle est, dans ses traits principaux, cette grande fonction de la respiration, source de la chaleur chez tous les animaux.

Mais comment s'accomplit cette oxydation lente, qui constitue l'essence des phénomènes de la respiration, ainsi que Lavoisier l'a montré le premier. Les matières organiques propres à être oxydées sont-elles brûlées du premier coup, ou cette oxydation parcourt-elle des phases sucessives, de telle sorte qu'entre les produits complexes qui doivent disparaître et les derniers produits de leur oxydation, il existe un certain nombre de termes intermédiaires? Tout porte à penser que cette dernière opinion est la vraie. On a rencontré, en effet, dans les tissus et dans les humeurs de l'économie, un grand nombre de corps qui possèdent une composition plus ou moins complexe, et qui sont les produits, et comme les témoins, de ce travail de simplification successive, de désassimilation, comme on dit. Pour nous renfermer dans le cercle des matières azotées que nous avons considérées plus haut, nous citerons parmi ces produits de désassimilation les corps suivants.

1° L'*acide glycocholique* $C^{26}H^{43}AzO^{6}$, ainsi nommé parce qu'il se dédouble sous l'influence des alcalis en un acide non azoté, l'acide *cholique* ou *cholalique* $C^{24}H^{40}O^{5}$ et en *glycocolle* $C^{2}H^{5}AzO^{2}$ (p. 495).

2° L'*acide taurocholique* $C^{26}H^{45}AzO^7S$, qui se dédouble sous l'influence des alcalis en un corps neutre sulfuré, la *taurine* $C^2H^7AzO^3S$, et en acide cholique.

Ces deux acides forment les éléments organiques les plus importants de la bile.

3° La *créatine* $C^4H^9Az^3O^2+H^2O$, substance cristallisable azotée, autrefois découverte par M. Chevreul dans le bouillon. Elle existe en dissolution dans le liquide qui baigne les fibres musculaires ; en outre on l'a rencontrée dans divers organes glandulaires et dans le cerveau.

4° La *créatinine* $C^4H^7Az^3O$, corps basique cristallisable en prismes rhomboïdaux obliques, qui résulte de l'action des acides énergiques sur la créatine, et qui existe tout formé dans les muscles, dans l'urine et dans le sang de l'homme et de quelques animaux.

5° La *leucine* $C^3H^{13}AzO^2$, qui appartient à la série homologue du glycocolle (p. 566), et qu'on a rencontrée dans un très-grand nombre d'organes, surtout dans le pancréas, les glandes salivaires, la rate, le foie.

6° La *tyrosine* $C^9H^{11}AzO^3$, corps cristallisable en aiguilles fixes, qu'on a extrait du pancréas et de la rate.

On sait d'ailleurs que la leucine et la tyrosine ont été obtenues directement par l'action des alcalis sur les matières azotées complexes (p. 560).

7° L'*acide hippurique* $C^9H^9AzO^3$, dont nous avons indiqué l'origine (p. 545).

8° L'*acide urique* $C^5H^4Az^4O^3$, qui existe en petite quantité dans l'urine humaine, et qui constitue, en grande partie, l'urine des oiseaux et des reptiles.

9° L'*allantoïne* $C^4H^6Az^4O^3$, produit d'oxydation de l'acide urique, que Vauquelin et Buniva ont extrait autrefois des eaux de l'amnios de la vache et qu'on a aussi rencontré dans l'urine des jeunes veaux.

Parmi tous ces produits, nous ne pouvons décrire ici que l'acide urique, qui offre un grand intérêt au point de vue chimique.

Digitized by Google

ACIDE URIQUE

$C^5H^4Az^4O^3$

On peut retirer l'acide urique des excréments de serpents, du guano ou de certains calculs urinaires qui en sont presque exclusivement formés.

On fait bouillir ces matières, réduites en poudre fine, avec du carbonate sodique et de la chaux, et l'on filtre. On mélange la solution colorée d'urate sodique avec une solution de sel ammoniac qui y produit un précipité blanc d'urate d'ammonium. Ce sel étant bien lavé laisse de l'acide urique lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique.

L'acide urique pur forme une poudre blanche, légère, qui présente sous le microscope un aspect cristallin. Il se dépose souvent de l'urine sous forme de petites tables rhomboïdales, colorées en jaune brunâtre.

L'acide urique est entièrement insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans les alcalis de manière à former des urates neutres qui renferment 2 atomes de métal alcalin. C'est donc un acide bibasique. Lorsqu'on dirige dans la solution d'un urate neutre un courant de gaz carbonique, il se précipite un urate acide peu soluble.

L'acide chlorhydrique forme, dans la solution concentrée d'un urate, un précipité blanc, épais, gélatineux, d'acide urique.

Métamorphoses de l'acide urique. — *Expérience.* J'introduis une petite quantité d'acide urique dans une capsule de porcelaine, j'y ajoute de l'acide azotique et je chauffe doucement. L'acide urique se dissout avec dégagement de vapeurs rouges, et la solution, évaporée à une douce chaleur, laisse un résidu rouge qui se colore en pourpre par l'action d'une goutte d'ammoniaque.

Cette expérience est caractéristique pour l'acide urique et permet de déceler les plus petites traces de cet acide.

Le corps pourpre est ce qu'on nomme le *purpurate d'ammonium* ou la *murexide*. C'est un sel ammoniacal dont la composition est représentée par la formule $C^8H^8(AzH^4)Az^5O^6$.

Il résulte de l'action de l'ammoniaque sur un corps qui est produit direct de l'action de l'acide azotique sur l'acide urique et que MM. Liebig et Wöhler ont nommé *alloxane*. L'acide urique donne, dans ces circonstances, de l'urée et de l'alloxane.

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + H^2O + O = \underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O}$$

L'alloxane se présente sous forme de gros cristaux hydratés, qui se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool. Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, elle forme deux nouveaux corps qui sont des produits de réduction, savoir l'*alloxantine* et l'acide *dialurique*.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{2C^4H^2Az^2O^4} + H^2S = \underset{\text{Alloxantine.}}{C^8H^4Az^4O^7} + H^2O + S$$

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + H^2S = \underset{\text{Acide dialurique.}}{C^4H^4Az^2O^4} + S$$

L'alloxantine se forme aussi directement, en même temps que l'alloxane, par l'action de l'acide nitrique faible sur l'acide urique.

Sous l'influence des bases, de l'eau de baryte, par exemple, l'alloxane se transforme en *acide alloxanique* en fixant H^2O.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{C^4H^2Az^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Acide alloxanique,}}{C^4H^4Az^2O^5}$$

Par une ébullition prolongée, l'alloxanate de baryum se dédouble en urée et en mésoxalate de baryum.

$$\underset{\text{Alloxanate de baryum.}}{C^4H^2\overset{\prime\prime}{B}aAz^2O^5} + H^2O = \underset{\text{Urée.}}{CH^4Az^2O} + \underset{\text{Mésoxalate de baryum.}}{C^3O^5\overset{\prime\prime}{B}a}$$

L'acide mésoxalique $C^3O^3\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ est un acide bibasique. D'après M. Baeyer son radical diatomique, le mésoxalyle C^3O^3 existe dans l'alloxane elle-même qui serait l'urée mésoxalique, c'est-à-dire de l'urée dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical diatomique mésoxalyle $(C^3O^3)''$.

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2 \qquad \left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^3O^3)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2$$

Urée. Mésoxalylurée (alloxane).

L'alloxane peut s'oxyder elle-même par l'action d'un excès d'acide azotique, et se convertit alors en *acide parabanique*. Celui-ci est l'oxalylurée, c'est-à-dire l'urée dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical $(C^2O^2)''$ de l'acide oxalique.

$$\underset{\text{Alloxane.}}{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^3O^3)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + O = \underset{\text{Oxalyl-urée (acide parabanique).}}{\left.\begin{matrix}(CO)''\\ (C^2O^2)''\\ H^2\end{matrix}\right\}Az^2} + CO^2$$

Action du peroxyde de plomb sur l'acide urique. Lorsqu'on fait bouillir l'acide urique avec du peroxyde de plomb et de l'eau, il se forme un précipité blanc de carbonate de plomb, et la liqueur filtrée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'allantoïne (p. 566).

$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^5H^4Az^4O^3} + H^2O + O = \underset{\text{Allantoïne.}}{C^4H^6Az^4O^3} + CO^2$$

Telles sont quelques-unes des métamorphoses nombreuse que peut éprouver l'acide urique sous l'influence de divers réactifs, et qui ont été si bien étudiées par MM. Wöhler et Liebig, et récemment par M. Baeyer.

00578913

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

Introduction. 1
Proportions définies, équivalents. 17
Proportions multiples. 23
Hypothèse des atomes.. 24
Lois de Gay-Lussac. Théorie atomique. 26
Loi des chaleurs spécifiques. . . 34
Nomenclature et notation chimiques.. 36
Corps oxygénés binaires. 39
Acides hydratés et hydrates métalliques. 41
Sels.. 43
Nomenclature des composés non oxygénés. 46
Alliages et amalgames. 48
Hydrogène.. 48
Oxygène.. 54
Air atmosphérique. 59
Eau.. 68
Eau oxygénée, ou peroxyde d'hydrogène.. 83
Ozone, ou peroxyde d'oxygène.. . 86
Soufre. 89
Acide sulfhydrique, ou hydrogène sulfuré. 93
Bisulfure d'hydrogène. 98
Anhydride sulfureux, ou acide sulfureux anhydre. 99
Anhydride sulfurique, ou acide sulfurique anhydre. 102
Acide sulfurique. 103
Acide sulfurique fumant. 111
Acide hyposulfureux ou sulfosulfurique. 111
Acide hyposulfurique.. 112
Chlore. 112
Acide chlorhydrique.. 116
Composés oxygénés du chlore. . . 123
Anhydride et acide hypochloreux.. 123
Anhydride chloreux. 125
Peroxyde de chlore.. 126
Acide chlorique. 128
Acide perchlorique.. 128
Chlorures de soufre. 129
Brome. 130
Acide bromhydrique. 131
Iode. 133
Acide iodhydrique. 135
Acide iodique. 138
Acide fluorhydrique. 140
Azote.. 141
Ammoniaque. 142
Chlorhydrate d'ammoniaque.. . . 150
Azotate d'ammoniaque. 150
Sulfhydrate d'ammoniaque. . . . 151
Composés oxygénés de l'azote. . . 151
Protoxyde d'azote ou oxyde azoteux. 151
Bioxyde d'azote, ou oxyde azotique. 153
Anhydride azoteux.. 155
Peroxyde d'azote ou vapeur nitreuse.. 155
Acide azotique. 158
Anhydride azotique. 162
Phosphore.. 162
Hydrogène phosphoré.. 167
Combinaisons du phosphore avec le chlore. 169
Composés oxygénés du phosphore. 171
Acide hypophosphoreux. 171
Acide phosphoreux. 172
Anhydride phosphorique. 173
Acide phosphorique. 173
Acide pyrophosphorique.. 174
Acide métaphosphorique. 174
Arsenic. 175
Hydrogène arsénié. 177
Acide arsénieux anhydre ou anhydride arsénieux. 177
Acide arsénique. 180
Composés sulfurés de l'arsenic. . 182
Antimoine. 185
Combinaisons de l'antimoine avec le chlore. 185
Composés oxygénés de l'antimoine. 186
Oxyde d'antimoine. 186

Digitized by Google

Antimoniate d'antimoine. 187
Anhydride et acides antimoniques. 187
Sulfures d'antimoine. 189

Bore. 192
Acide borique. 192

Silicium.. 193
Anhydride et acides siliciques. . . 194

Carbone.. 195
Combinaisons du carbone avec l'oxygène. 202
Oxyde de carbone. 202
Anhydride carbonique (acide carbonique). 205
Sulfure de carbone. 211
Combinaisons du carbone avec l'hydrogène.. 212

Notions générales sur les métalloïdes. Théorie de l'atomicité.. 217

Métaux. 226

Alliages.. 233

Oxydes et hydrates métalliques. . 235

Sulfures métalliques.. 244

Chlorures. 245

Sels. 250
Lois de Berthollet. 267
Azotates.. 273
Sulfates. 276
Carbonates. 278

Classification des métaux.. . . . 281

Potassium. 287
Oxydes de potassium. 288
Hydrate de potassium ou potasse.. 288
Iodure de potassium. 290
Azotate de potassium.. 291
Chlorate de potassium. 292
Carbonates de potassium. 293
Caractères des sels de potassium.. 294

Sodium. 294
Chlorure de sodium. 295
Sulfate de sodium. 297
Carbonate de sodium. 298
Bicarbonate de sodium. 299
Biborate de sodium ou borax. . . 299
Caractères des sels sodiques. . . 300

Lithium, césium, rubidium (analyse spectrale). 301

Thallium. 303

Barium et strontium. 303
Sels de barium.. 304

Calcium. 305
Oxyde et hydrate de calcium. . . 305
Chlorure de calcium. 306
Carbonate de calcium.. 306
Sulfate de calcium. 307
Hypochlorite de calcium.. 307
Caractères des sels de calcium. . 308

Magnésium. 309
Oxyde de magnésium.. 309
Carbonate de magnésium. 309
Sulfate de magnésium. 310
Caractères des sels de magnésium. 310

Aluminium. 310
Oxyde d'aluminium ou alumine. . 311
Chlorure d'aluminium. 311
Alun. 312

Fer. 314
Propriétés du fer doux. 317
Fontes et aciers. 318
Oxydes de fer. 320
Sulfures de fer.. 321
Chlorures de fer. 322
Sulfate ferreux.. 322
Sulfate ferrique. 323
Carbonate ferreux. 325
Caractères des sels ferreux. . . . 325
Caractères des sels ferriques.. . . 324

Zinc.. 324
Oxyde de zinc. 325
Sulfate de zinc.. 326
Caractères des sels de zinc. . . . 327

Cadmium. 327

Cobalt et nickel.. 327

Manganèse.. 329
Oxydes de manganèse.. 329
Peroxyde de manganèse.. 330
Acide manganique. 330
Acide permanganique.. 331
Sulfate manganeux. 332
Carbonate manganeux. 332
Caractères des sels de manganèse. 333

Chrome. 333
Combinaisons du chrome avec l'oxygène. 334
Chlorures de chrome. 335

Bismuth. 336
Oxyde bismuthique.. 337
Chlorure bismuthique. 338
Azotate de bismuth.. 338
Caractères des sels de bismuth. . 339

Étain. 339
Composés oxygénés de l'étain. . . 341
Oxyde stannique. 341
Sulfures d'étain. 342
Chlorure stanneux. 343
Chlorure stannique. 344
Caractères des sels d'étain. . . . 344

Plomb. 345
Propriétés. 347
Protoxyde de plomb.. 347
Bioxyde de plomb. 348
Minium. 349
Sulfure de plomb. 350
Chlorure de plomb. 350
Iodure de plomb. 351

Digitized by Google

Azotate de plomb. 351
Sulfate de plomb. 352
Carbonate de plomb. 352
Chromate de plomb. 353
Caractères des sels de plomb. . . 354

Cuivre. 354
Oxyde cuivreux. 356
Oxyde cuivrique. 357
Sulfures de cuivre. 357
Chlorures de cuivre. 357
Sulfates de cuivre. 358
Carbonates de cuivre. 359
Alliages de cuivre. 359
Caractères des sels cuivriques. . . 360

Mercure. 360
Oxydes de mercure. 361
Sulfure mercurique. 362
Chlorure mercureux ou calomel. . 363
Chlorure mercurique ou sublimé corrosif. 364
Iodure mercureux. 365
Iodure mercurique. 366
Azotates de mercure. 367
Sulfates de mercure. 367
Caract. des sels de mercure. . . . 368

Argent. 369
Oxyde d'argent. 370
Chlorure d'argent. 371
Iodure d'argent. 372
Azotate d'argent. 372
Caract. des sels d'argent. 373
Essais d'argent. 373

Or. 375
Oxyde d'or. 376
Chlorure d'or. 376
Dorure. 377

Platine. 378
Chlorures de platine. 380

Chimie organique. 382

Notions générales sur la constitution des composés organiques. . 382
Composés organiques les plus simples; tétratomicité du carbone. . 383
Génération des carbures d'hydrogène. 387
Principes immédiats et espèces chimiques. 390

Analyse élémentaire. 391
Dosage du carbone et de l'hydrogène. 391
Dosage de l'azote. 393
Détermination du poids moléculaire. 394
Isomérie. Métamérie. Polymérie. . 396
Fonctions des corps organiques. . 398

Composés monoatomiques. 399
Carbures d'hydrogène saturés. . . 399
Chlorures monoatomiques. . . . 400
Alcools. 401

Acides monobasiques. 403
Éthers composés. 404
Aldéhydes. 405
Acétones. 405
Amides. 407
Ammoniaques composées. 407
Combinaisons organo-métalliques. 408
Radicaux monoatomiques. 408

Combinaisons polyatomiques. . . . 409
Alcools d'atomicité supérieure. . 412

Combinaisons du cyanogène. . . . 413
Cyanogène. 413
Acide cyanhydrique ou prussique. . 416
Cyanures métalliques. 417
Cyanure de potassium. 417
Cyanure de mercure. 417
Ferrocyanures. 418
Ferrocyanure de potassium. . . . 418
Bleu de Prusse. 419
Ferricyanure de potassium. . . . 420
Chlorures de cyanogène. 420
Combinaisons de l'oxyde de carbone. 421
Acide cyanique. 422
Cyanate de potassium. 423
Cyanate d'ammonium. 423
Urée. 424
Combinaisons de l'urée. 426
Urées composées. 427
Sulfocyanate de potassium. . . . 427

Alcools monoatomiques et dérivés. 428
Combinaisons méthyliques. . . . 428
Hydrure de méthyle (gaz des marais). 429
Hydrate de méthyle (esprit-de-bois). 431
Oxyde de méthyle. 431
Chlorure, bromure et iodure de méthyle. 432
Chloroforme. 433
Cyanure de méthyle. 433
Azotate de méthyle. 434
Fulminates. 434

Combinaisons éthyliques. 435
Éthyle libre. 436
Hydrure d'éthyle. 436
Alcool ou hydrate d'éthyle. . . . 437
Oxyde d'éthyle ou éther. 439
Théorie de l'éthérification. . . . 440
Propriétés de l'éther. 441
Chlorures d'éthyle. 442
Dérivés chlorés du chlorure d'éthyle. 442
Iodure d'éthyle. 443
Cyanure d'éthyle. 443
Azotite d'éthyle. 444
Azotate d'éthyle. 445
Cyanate d'éthyle. 445
Acide éthylsulfurique ou sulfovinique. 446

Série des alcools. 447
Alcool allylique. 449

Ammoniaques composées. 449
Méthylamine. 451
Ethylamine. 453
Zinc-éthyle. 454

Acides gras volatils dérivés des alcools. 454
Acide formique. 457

Combinaisons acétiques. 458
Acide acétique. 459
Vinaigre. 460
Acétates métalliques. 462
Acétate d'éthyle. 464
Produits de substitution de l'acide acétique. 465
Anhydride acétique. 466
Aldéhyde ou hydrure d'acétyle. . 466
Chlorure d'acétyle. 467
Chloral ou hydrure de trichloracétyle. 468
Acétone. 469
Acétamide. 471

Acides de la série $C^nH^{2n}O^2$. . . . 471

Acide oléique et homologues. . . 474
Acide acrylique. 474

Composés polyatomiques. 475
Ethylène. 476
Dérivés chlorés de l'éthylène. . . 478
Série homologue C^nH^{2n}. 479
Propylène. 479
Butylène. 480
Amylène. 480
Paraffine. 481

Série de l'acétylène. 481

Alcools diatomiques ou glycols. . 483
Glycol. 484
Oxyde d'éthylène. 486

Glycérine. 487
Ethers de la glycérine. 488
Corps gras naturels. 490
Bougies, savons. 491

Acides polyatomiques. 493
Acide glycolique. 494
Glycocolle. 494
Acide lactique. 495
Acide oxalique. 498
Oxalates. 500
Oxamide. 501
Acide oxamique. 501
Acide succinique. 502
Acide malique. 504
Acide tartrique. 505
Action de la chaleur sur l'acide tartrique. 506
Tartrates. 507
Emétiques. 508
Acide paratrartrique. 509
Acide citrique. 510

Alcools hexatomiques. 511
Mannite. 512
Mat. sucrées et amylacées. . . . 513
Glucose. 514
Sucre ordinaire ou saccharose. . . 516
Sucre interverti. 518
Sucre de lait ou lactose. 519

Fermentations. 520
Fermentation alcoolique. 521
Fermentation lactique. 522
Fermentation butyrique. 522
Mat. amylacée ou amidon. 522
Inuline. 526
Gomme arabique. 526
Cellulose. 527
Fulmicoton. 528

Glucosides. 528
Amygdaline. 529
Salicine. 529
Tannin. 530

Combinaisons aromatiques. 531
Essences de térébenthine et isomères. 534
Camphre ordinaire. 538
Camphre de Bornéo ou bornéol. . 537
Benzine. 537
Phénol ou hydrate de phényle. . . 539
Aniline ou phénylamine. 540
Toluène et dérivés. 541
Aldéhyde benzoïque. 542
Chlorure de benzoyle. 543
Acide benzoïque. 543
Acide hippurique. 545
Hydrure de salicyle. 545
Acide salicylique. 546
Acide gallique. 547

Alcaloïdes. 548
Conicine. 549
Nicotine. 550
Alcaloïdes de l'opium. 551
Morphine. 552
Codéine. 553
Narcotine. 554
Alcaloïdes des quinquinas. 555
Quinine. 555
Cinchonine. 557
Strychnine et brucine. 557

Matières albuminoïdes. 559
Albumine. 561
Fibrine. 561
Gélatine. 563
Chondrine. 564
Produits de désassimilation. . . 564
Acide urique. 567
Métamorphoses de l'acide urique. 567

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1.

4 AR 1363

Digitized by Google

VICTOR MASSON ET FILS

DICTIONNAIRE ENCYCLOPÉDIQUE DES SCIENCES MÉDICALES, publié sous la direction du docteur DECHAMBRE, par une réunion de médecins civils et militaires, membres des académies, professeurs, agrégés, médecins et chirurgiens des hôpitaux, écrivains de la presse médicale, etc., etc. — *Le Dictionnaire encyclopédique des sciences médicales* est publié par demi-volume en deux séries simultanées : la première commençant par la lettre A, la seconde par la lettre L.
Chaque demi-volume, 400 pages, grand in-8 compacte, avec fig. 6 fr.

GAVARRET. — Physique médicale. De la chaleur produite par les êtres vivants. 1 vol. grand in-18, avec figures dans le texte. 6 fr.

— **Traité d'électricité**. 2 vol. in-18 avec 448 figures. . . 16 fr.

MARIÉ-DAVY. — Météorologie. Les mouvements de l'atmosphère et des mers, considérés au point de vue de la prévision du temps. 1 vol. grand in-8, avec figures et 24 cartes coloriées. . . . . 10 fr.

NORMANDY (A.). — Tableaux d'analyse chimique ; ouvrage présentant toutes les opérations d'analyse qualitative, avec nombreuses observations pratiques. 1 vol. in-4 avec fig., relié en toile. 25 fr.

ODLING (William). — Manuel de chimie théorique et pratique. — Métalloïdes. — Edition française, publiée avec l'autorisation de l'auteur, par EDMOND WILLM 1 volume in-8, avec figures. Prix. . . . . 8 fr.

PELOUZE et FREMY. — Traité de chimie générale, analytique, industrielle et agricole. 3e édition, entièrement refondue, avec nombreuses figures dans le texte. Paris, 1866. Cette troisième édition comprend six tomes grand in-8 compacte, dont l'un publié en deux volumes destinés à être reliés séparément. Une table des matières formant un volume séparé et ne renfermant pas moins de 12,000 mots, facilite les recherches dans cet important ouvrage, le plus complet que possède la science, et le rend d'un emploi aussi facile qu'un *Dictionnaire de chimie*. — Prix de l'ouvrage complet. 7 vol. 100 fr.

ROSE (H.). — Traité complet de chimie analytique : édition française originale. 2 volumes grand in-8. . . . . 24 fr.
Le Premier volume est consacré à la chimie qualitative ; le second à la chimie quantitative. Chacun est vendu séparément. . . . . 12 fr.

SCHUTZENBERGER (P.). — Chimie appliquée à la physiologie animale, à la pathologie, et au diagnostic médical. 1 vol. in-8. . . . . 6 fr.

WURTZ. — Traité de chimie médicale, comprenant quelques notions de toxicologie, et les principales applications de la chimie à la physiologie, à la pathologie, à la pharmacie et à l'hygiène.
I. **Chimie inorganique**. 1 vol. in-8 avec fig. . . . . 8 fr.
II. **Chimie organique**. 1 vol. in-8 avec fig. . . . . 8 fr.

PARIS. — IMP. SIMON RAÇON ET COMP., RUE D'ERFURTH, 1

Digitized by Google

Digitized by Google